

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JONAS ALEXANDRE GOVATSKI

**O PAPEL DA DESORDEM ENERGÉTICA NA  
DISSOCIAÇÃO DE PARES ELÉTRON-BURACO  
GEMINADOS: UM ESTUDO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES  
DE MONTE CARLO**

**CURITIBA - PR**

2014

JONAS ALEXANDRE GOVATSKI

**O PAPEL DA DESORDEM ENERGÉTICA NA  
DISSOCIAÇÃO DE PARES ELÉTRON-BURACO  
GEMINADOS: UM ESTUDO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES  
DE MONTE CARLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Física.

**Orientador:** *Prof. Dr. Marlus Koehler*

**CURITIBA - PR**

2014

---

G721p

Govatski, Jonas Alexandre

O papel da desordem energética na dissociação de pares elétron-buraco geminados : um estudo através de simulações de Monte Carlo / Jonas Alexandre Govatski. – Curitiba, 2014.

87f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Física, 2014.

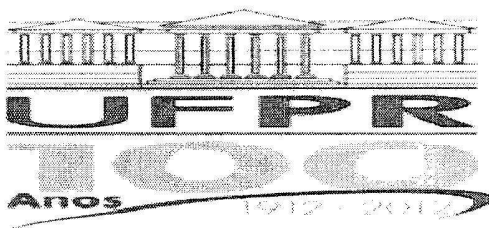
Orientador: Marlus Koehler .

Bibliografia: p. 83-87.

1. Carga e distribuição elétrica. 2. Física estatística. 3. Partículas (Física nuclear). I. Universidade Federal do Paraná. II. Koehler, Marlus. III. Título.

CDD: 539.725

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418

E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

## DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

### O PAPEL DA DESORDEM ENERGÉTICA NA DISSOCIAÇÃO DE PARES ELÉTRON-BURACO GEMINADOS: UM ESTUDO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO.

ALUNO

JONAS ALEXANDRE GOVATSKI

Em sessão pública iniciada às nove horas do dia 14 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora

Assinatura

Conceito

Prof. Dr. Marlus Koehler  
(UFPR)

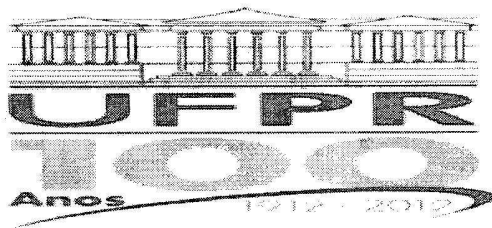
A

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire  
(UFPR)

A

Prof. Dr. Madras Viswanathan Gandhi Mohan  
(UFRN)

A



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

## PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno JONAS ALEXANDRE GOVATSKI, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: O PAPEL DA DESORDEM ENERGÉTICA NA DISSOCIAÇÃO DE PARES ELÉTRON-BURACO GEMINADOS: UM ESTUDO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO.

Curitiba, 14 de fevereiro de 2014.

### Banca Examinadora

Prof. Dr. Marlus Koehler  
(UFPR)

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire  
(UFPR)

Prof. Dr. Madras Viswanathan Gandhi Mohan  
(UFRN)

### Assinatura


# Agradecimentos

Para concluir este trabalho, iniciado ainda durante a graduação, foi percorrido um caminho contínuo de superposições de alegrias e desapontamentos. Alegrias pessoais e profissionais, acompanhadas de frustrações e desafios que sem dúvida são elementos essenciais na vida de qualquer cientista ou pessoa. Assim, não posso deixar de agradecer aqueles que sempre estiveram por perto para compartilhar das alegrias e ajudar durante os momentos de desgosto e na superação dos desafios. Agradeço aos meus pais, Valdir Antonio Govatski e Terezinha Kovalhuk Govatski, que sem seu amor e dedicação não teria alcançado 1% de tudo que fiz. Agradeço aos meus irmãos, Thiago e Viviane, que crescendo juntos pudemos construir nosso caráter e descobrir nossas vocações para o futuro. Agradeço a minha esposa Franciele, ainda noiva na época do mestrado, que me ensinou como o amor aliado à paciência podem transformar a nossa forma de ver o mundo. Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marlus Kehler, pela amizade e a confiança depositada em mim desde os tempos da graduação. Agradeço aos professores que participaram das bancas de avaliação desta dissertação: Prof. Dr. Marcos Gomes Eleutério da Luz, Prof. Dr. Wilson Marques Junior, Prof. Dr. Madras Viswanathan Gandhi Mohan e Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire. Suas correções e sugestões foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho. Agradeço aos amigos da graduação e aos amigos feitos durante toda a vida até então, que a amizade construída permaneça em nossas vidas. Agradeço aos colegas da Pós-Graduação pelas discussões e pelos momentos de descontração. Agradeço aos professores da graduação, da Pós-Graduação e outros grandes mestres que tive o privilégio de conhecer, cujo exemplo, caráter e fé no ensino e na pesquisa, me influenciarão para sempre. Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Carvalho, pelo suporte computacional dado a todo o departamento. Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos. Agradeço também ao grupo FISUX pelo *template* L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X para a formatação final do trabalho.

“Antes não se imaginava o que  
agora é provado.”

---

Willian Blake

# Resumo

Neste trabalho nós investigamos a influência da desordem energética presente em semicondutores orgânicos sobre o processo de separação de pares de cargas (elétron-buraco). Para essa investigação nós utilizamos o método de Monte Carlo, simulando o passeio aleatório de uma partícula em um potencial desordenado. Um campo elétrico externo é adicionado ao sistema para aumentar as chances do processo de dissociação. O objetivo é obter as probabilidades de dissociação/separação de cargas geminadas. Apresentamos também uma revisão sucinta de alguns modelos analíticos utilizados para descrever este processo. Construímos um modelo analítico alternativo simples, que descreve a probabilidade de separação de cargas através do passeio aleatório de uma partícula em uma cadeia de sítios. Revisamos também os resultados da literatura a respeito da contribuição da desordem energética para o processo de dissociação.

O passeio aleatório é produzido por *hopping* de portadores de carga entre estados localizados. A taxa de *hopping* utilizada é a taxa de Miller-Abrahams. Consideramos apenas a desordem energética e a densidade de estados é descrita através de uma distribuição gaussiana. Por sua vez, a distribuição gaussiana é caracterizada por um desvio padrão  $\sigma$  que determina a escala de desordem energética do sistema.

Nossos resultados apontam para um comportamento da probabilidade de dissociação com a variação da desordem energética do sistema que até então não havia sido reportado. Enquanto o campo elétrico externo não é muito intenso ( $\lesssim 10^8 V/m$ ), o aumento da desordem produz um mínimo na probabilidade de dissociação. E quando o campo é muito intenso o aumento da desordem acaba atrapalhando o processo ao diminuir a probabilidade de dissociação do par. Esse comportamento está relacionado a posição inicial das cargas,  $r_o$ , e a posição do máximo da energia potencial,  $r_m$ , do sistema. Observamos que enquanto  $r_o \lesssim r_m$  surge um mínimo na probabilidade de dissociação em função de  $\sigma$ , e caso  $r_m < r_o$  a probabilidade de dissociação decresce com  $\sigma$ . Também constamos o surgimento de um máximo em  $\varphi$  enquanto  $r_o \approx r_m$ .

Para explicar de forma qualitativa a origem desses comportamentos nós fazemos uma análise das probabilidades médias de salto entre sítios. Verificamos que o aumento da desordem favorece, em média, os saltos quando a energia do sítio final é maior do que a do sítio inicial, ou seja, a desordem "ajuda a subir" uma barreira energética. Porém, se a energia do sítio final é menor do que a energia do sítio inicial, a desordem prejudica, em média, este salto, isto é, a desordem "atrapalha ao descer" uma barreira energética. Isso é uma característica do processo de *hopping* por ativação térmica.



# Abstract

In this work we investigate the influence of energetic disorder, present in organic semiconductors, in the separation process of charge carrier pairs (electron-hole). For this research we use the Monte Carlo method to simulate a particle's random walk in a disordered potential. An external electric field is added to the system to increase the chances of the dissociation process. The aim was to obtain the probabilities of geminate charge carrier pair dissociation/separation. We also present a succinct review of some analytic models used to describe this process. We then propose a simple alternative analytic model to describe the probability of charge separation through the random walk of a particle in a chain of sites. We then review the results of the literature regarding the contribution of energetic disorder for process of geminate pair dissociation.

The random walk is produced by hopping of charge carriers between localized states. The hopping rate is the Miller-Abrahams expression. We consider only the energetic disorder and the density of states is described by a Gaussian distribution. The distribution is characterized by a standart deviation  $\sigma$  which determines the disorder's scale of the system.

Our results indicate different behaviors in dissociation probability with increasing energetic disorder of the system. These behavior were not reported or discussed previously. While the external electric field is not too strong ( $\lesssim 10^8 V/m$ ) the increase in disorder produces a minimum in the probability of dissociation. And when the field is very intense, the disorder's increase decreases the probability of the dissociation. This behavior is attached to the initial charge position ( $r_o$ ) and the potential energy's maximum ( $r_m$ ). One can observe the minimum in the dissociation probability until  $r_o \lesssim r_m$ . When  $r_m < r_o$  the dissociation probability decreases. Also, if  $r_o \approx r_m$ , we obtain a maximum in the dissociation probability.

To perform a qualitative explanation we obtain the mean hopping probability. We check energetic disorder favors hopping when the energy of the target site is lesser than the energy of the initial site. However, if the target site's energy is greater than the initial site's energy disorder suppresses the hopping. We can conclude that disorder helps to climb up an energetic barrier, and difficult to climb down an energetic barrier. This is a feature of the thermally activated hopping process.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>v</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>Sumário</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Sistemas orgânicos conjugados e a desordem energética . . . . .	4
1.2 Transporte de portadores de carga em sistemas desordenados: hopping . .	6
1.3 O método de Monte Carlo . . . . .	8
1.4 Objetivos e organização do trabalho . . . . .	9
<b>2 Modelos Analíticos</b>	<b>11</b>
2.1 A Teoria de Frenkel . . . . .	12
2.2 A Teoria de Onsager . . . . .	14
2.3 O Modelo de Rubel . . . . .	18
2.4 Um Modelo Alternativo . . . . .	20
<b>3 Descrição das Simulações de Monte Carlo</b>	<b>23</b>
3.1 Descrição do Modelo . . . . .	23
3.2 Convergência dos Resultados e Incertezas Associadas . . . . .	27
3.3 Distância para Dissociação . . . . .	30
3.4 Comparação entre possibilidades de saltos . . . . .	32
3.5 Comparação com Modelos Analíticos: influência da dimensionalidade . . .	34

<b>4</b>	<b>O Papel da Desordem Energética</b>	<b>37</b>
4.1	A influência da desordem energética no processo de dissociação segundo os trabalhos reportados na literatura . . . . .	37
4.2	Nossos Resultados . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Discussões</b>	<b>54</b>
5.1	Probabilidades Médias de Salto . . . . .	56
5.2	Distâncias Médias . . . . .	62
5.3	Uma possível aplicação . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>65</b>
6.1	Trabalhos Futuros . . . . .	66
<b>A</b>	<b>Análise de incertezas nos resultados obtidos através das simulações</b>	<b>67</b>
<b>B</b>	<b>O Conceito da Energia de Transporte</b>	<b>72</b>
B.1	DOS Exponencial . . . . .	74
B.2	DOS Gaussiana . . . . .	77
B.3	A Energia de Transporte e o processo de dissociação . . . . .	79
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>83</b>

# Introdução

Trabalhar com materiais orgânicos estruturalmente desordenados reduz o custo de fabricação de dispositivos eletrônicos como LEDs, transistores, células solares, entre outros [1]. O custo é reduzido pois os materiais desordenados exigem técnicas menos sofisticadas de fabricação e processamento [2]. Além do custo, outro atrativo que tem sido explorado nos sistemas orgânicos é a sua flexibilidade mecânica [3]. Para aperfeiçoar o funcionamento dos dispositivos eletrônicos orgânicos é necessário conhecer os mecanismos pelos quais portadores de cargas são gerados e transportados [4, 5] e isto tem sido o foco de muitos grupos de pesquisa em todo o mundo [3].

Em especial para células solares, um dos processos que participa da conversão de energia luminosa em energia elétrica é o processo de separação ou dissociação de pares de cargas geminadas [6–10]. O termo geminado é usado para indicar que o processo de separação que se considera diz respeito a um par de cargas (elétron-buraco) geradas na mesma parte do sistema e a partir do mesmo processo de excitação [11]. O processo de separação de cargas em um sistema orgânico é bem mais limitado do que em um sistema inorgânico, pois sistemas orgânicos apresentam uma constante dielétrica relativamente<sup>1</sup> pequena ( $\kappa \approx 3 - 4$ ) [6, 12] e isto torna a interação coulombiana entre as cargas muito intensa, dificultando a separação de cargas. Entretanto, devido a natureza localizada dos estados, o exciton (par elétron-buraco ligado) é muito localizado, e caso a constante dielétrica seja divergente na escala de separação de poucos elementos/unidades moleculares [13], então  $\kappa$  não é relevante para o processo de separação em orgânicos [12]. Apesar dessa última possibilidade, neste trabalho vamos seguir a abordagem tradicional [9, 10] utilizando um valor pequeno para  $\kappa$ .

Um outro aspecto interessante dos sistemas orgânicos é a sua capacidade de conduzir energia por meio de excitações (excitons) pelo sistema. Esta propriedade é empregada no processo de geração de cargas em dispositivos fotovoltaicos [12, 14, 15]. A técnica consiste

<sup>1</sup>Para o Silício  $\kappa \approx 12$  e para o Germânio  $\kappa \approx 16$ .

em combinar dois materiais distintos que apresentem nas regiões de contato interações intermoleculares que facilitem o processo de dissociação da excitação, isto é, a transferência de carga de uma molécula (doadora) para outra (aceitadora). O sistema que recebe o elétron é chamado de aceitador, enquanto o sistema que fica com a vacância do elétron (buraco) é chamado de doador (esta análise é feita do ponto de vista do elétron, mas também pode se falar no aceitador de buraco e doador de buraco). Dessa forma, uma excitação, gerada em uma parte qualquer do sistema, pode se difundir tendo a chance de atingir a região doadora-aceitadora onde há uma probabilidade maior de ocorrer o processo de dissociação da excitação e subsequente separação de cargas. Em um sistema orgânico sem a combinação material doador/material aceitador os processos de dissociação da excitação e de separação do par de cargas gerado são muito limitados, pois como vimos a interação coulombiana nestes sistemas é muito intensa. Porém, quando existe a combinação desses materiais as probabilidades dos dois processos (na região de interação) tornam-se aproximadamente 100% [12, 14].

A possibilidade de combinar dois materiais distintos, para obter mais eficiência na conversão de energia luminosa em energia elétrica utilizando compostos orgânicos [16], veio a tona após a observação da transferência eficiente de elétrons fotoinduzidos de excitações óticas em polímeros para moléculas de fulereno (C60) [17, 18]. Isto levou ao desenvolvimento de dispositivos de heterojunção em bicamada (do inglês *bilayer heterojunction*) [19–21] e de heterojunção de volume (do inglês *bulk heterojunction*) [22, 23]. Conforme ilustrado na figura 1.1 é energeticamente favorável para um elétron fotoexcitado ser transferido do sistema doador (no caso da figura 1.1 o polímero PPV<sup>2</sup>) para o sistema aceitador (C60) devido a grande afinidade eletrônica do último. Além disso, na interface onde uma diferença abrupta de energia potencial ocorre, é possível um campo elétrico local muito intenso (pois  $\mathbf{E} = -\nabla U$ ) o que facilita a dissociação de uma excitação [24].

A eficiência do processo de fotogeração de cargas é uma medida da quantidade de radiação efetivamente convertida em portadores de cargas livres para a produção de corrente elétrica em um sistema. A eficiência total é a contribuição de diferentes etapas, entre elas: absorção, transferência de carga ou autoionização, separação dos portadores de carga e o transporte até os eletrodos [14]. A eficiência do processo de separação depende diretamente da probabilidade do par de cargas se dissociarem, portanto a investigação da influência dos parâmetros que participam deste processo é muito importante dos pontos de vista tecnológico e científico.

O processo de geração de cargas por meio de excitações luminosas é ilustrado na figura 1.2. A excitação produzida por fótons de radiação incidente  $(h\nu)$ <sup>3</sup> gera estados

---

<sup>2</sup>Poli-(p-FenilenoVinileno)

<sup>3</sup> $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação incidente.

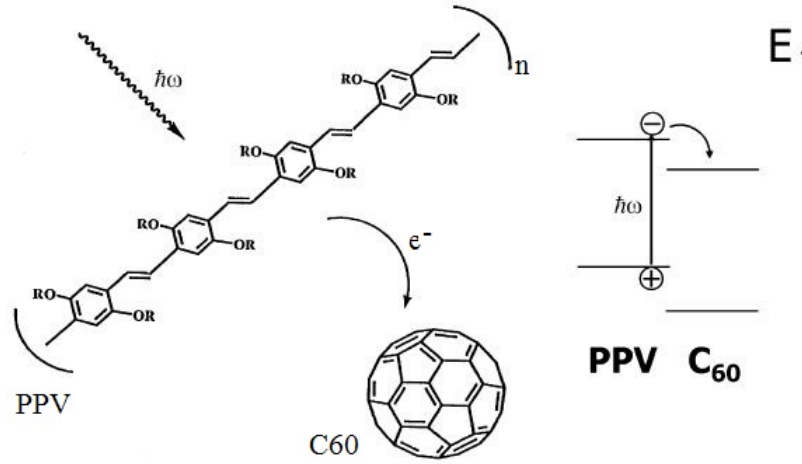


Figura 1.1: (Esquerda) Transferência de carga fotoinduzida. Após a excitação no polímero PPV pode ocorrer a transferência do elétron para a molécula de fulereno (C<sub>60</sub>), devido a grande afinidade eletrônica da última. (Direita) Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência.  $\hbar\omega$  é a energia do fóton incidente. Figura retirada da referência [24].

excitados ( $S_n$ ). Estes estados excitados podem passar por um processo de autoionização (com taxas  $k_{AI}$ ) ou decaírem para estados menos energéticos (com taxas  $k_n$ ), sendo  $k_r$  a taxa decaimento para o estado fundamental ( $S_o$ ). O processo de autoionização representa a situação de transferência de carga de uma excitação em um sistema que não possui uma combinação de materiais doadores-aceitadores. A autoionização pode ocorrer devido a interação com estados excitados de diferentes partes do sistema [25]. Porém, este processo compete com os eventos muito mais eficientes de relaxação no interior da própria molécula (decaimentos  $k_n$ ), sendo menos efetivo do que o processo de transferência de carga em um sistema com a combinação de materiais doadores-aceitadores. O evento que segue a autoionização é a termalização. A termalização consiste no processo de relaxamento, onde o portador de carga perde o excesso de energia proveniente da excitação luminosa. A distância  $r_{th}$  que se configura entre os portadores de carga após a termalização (aquele que escapou da molécula e a sua carga oposta que surgiu devido a ionização) é chamada de distância de termalização [11]. Em cristais de antraceno distâncias de termalização típicas foram estimadas entre 20 Å e 100 Å dependendo da radiação incidente [11, 26, 27]. Após a termalização, o par de cargas, que interagem segundo uma força coulombiana, passa a se mover aleatoriamente pelo sistema, podendo sofrer os eventos de recombinação ou dissociar em um par de portadores de cargas livres.

Por outro lado, uma célula solar de material inorgânico, como por exemplo células de silício, é constituída pela chamada junção  $pn$  [28–30]. Os elétrons livres do semiconductor tipo  $n$  passam para o semiconductor tipo  $p$ , já os buracos fazem o caminho inverso. Na interface surge então um campo elétrico devido ao acúmulo de cargas. Este campo na interface produzirá então o equilíbrio na passagem de cargas de um lado para o outro,

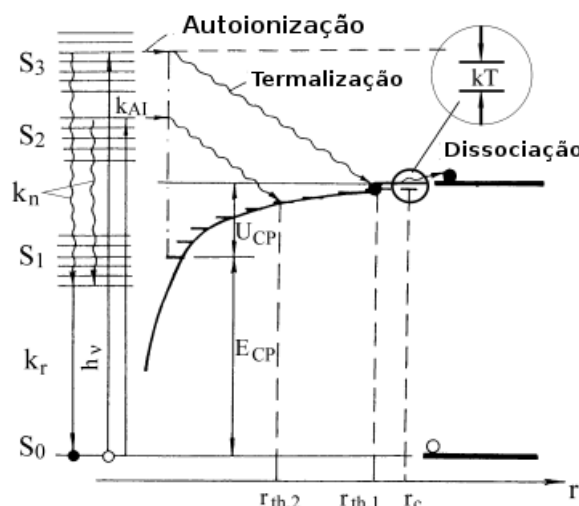


Figura 1.2: Esquema do processo de geração de portadores por meio da excitação luminosa.  $S_n$  são os estados moleculares excitados e  $S_0$  é o estados fundamental. Em cada um destes estados são possíveis diferentes níveis vibracionais da molécula.  $k_n$  são as taxas de decaimentos intramoleculares e  $k_{AI}$  a taxa do processo de autoionização.  $U_{CP}$  é a energia de interação coulombiana e  $E_{CP}$  é a energia do portador de carga com respeito ao estado fundamental. Os  $r_{th}$  são exemplos de possíveis distâncias de termalização. Figura adaptada da referência [25].

nivelando os níveis de Fermi do lado  $n$  e do lado  $p$  na região da junção. Se o dispositivo for iluminado com radiação de energia suficiente, devido ao *gap* entre as bandas de condução e de valência, ocorrerá a geração de pares elétron-buraco. Em regiões onde o campo elétrico não é nulo, essas cargas são aceleradas em sentidos opostos se acumulando em lados opostos do dispositivo dando origem a uma diferença de potencial que é o efeito fotovoltaico.

Além dessas concepções de dispositivos fotovoltaicos, existem também as células solares de compostos sintetizados com corante [31–35], que constituem as células solares eletroquímicas ou sensibilizadas por corante.

## 1.1 Sistemas orgânicos conjugados e a desordem energética

Os sistemas orgânicos mais estudados são aqueles constituídos por moléculas com alternância de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono. Devido a esta alternância de ligações estes sistemas são ditos conjugados. Exemplos de sistemas orgânicos conjugados são apresentados na figura 1.3.

Uma molécula conjugada apresenta elétrons delocalizados ao longo de seu plano devido a sobreposição de ligações  $\pi$  entre os carbonos constituintes. Os sistemas constituídos por

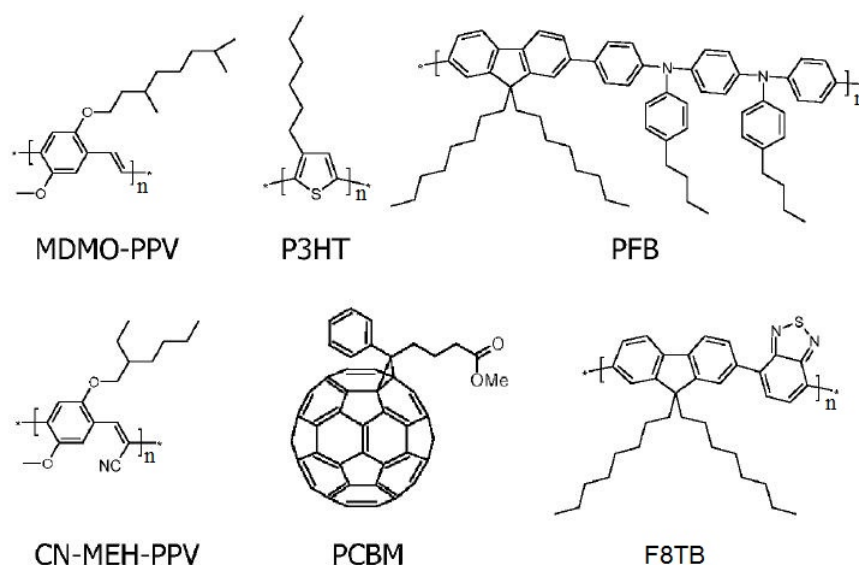


Figura 1.3: Algumas soluções de polímeros conjugados e derivados de fulereno usados em células solares orgânicas. O índice  $n$  indica que as unidades apresentadas se repetem para formar a cadeia polimérica. Linha superior: polímeros doadores e condutores de buracos MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylene), P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) e PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine). Linha inferior: polímeros conjugados aceitadores e condutores de elétrons CN-MEH-PPV (poly-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene), F8TB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) e um derivado de C<sub>60</sub>, PCBM (1-(3-methoxycarbonyl) propyl-1-phenyl[6,6]C<sub>61</sub>). Figura retirada da referência [16].

essas moléculas possuem energias de excitação eletrônica em uma faixa de apenas alguns *elétron-volts*, e com isso absorvem e luminescem na faixa do espectro eletromagnético visível e também próximo ao infravermelho e ao ultravioleta. As interações intermoleculares são interações de van der Waals, que constituem interações fracas quando comparadas com as forças intramoleculares. Devido a fraca interação intermolecular, as propriedades de um sistema orgânico são definidas pelas propriedades de agrupamentos de poucas ou de apenas uma molécula [25].

Os estados moleculares que participam do transporte de portadores de carga constituem um conjunto discreto de orbitais moleculares, o HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) (para buracos) e o LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (para elétrons). As energias desses estados podem variar, entre outros fatores, com o tamanho de conjugação de uma cadeia polimérica (o índice  $n$  da figura 1.3) e deformações estruturais<sup>4</sup> (morfologia) [2]. Geralmente o espaçamento energético entre estes níveis é de vários  $k_B T$  à temperatura ambiente, com isso a energia térmica dificilmente pode produzir uma excitação.

Sistemas orgânicos amorfos, como os polímeros conjugados, são diferentes de sistemas

<sup>4</sup>O comprimento de conjugação também é influenciado pela morfologia do sistema [36].



cristalinos onde os estados eletrônicos são delocalizados e se distribuem por muitos átomos do sistema. Um sistema amorfo apresenta localização de seus estados excitados devido à sua desordem estrutural e energética [1, 4]. Geralmente a distribuição de estados excitados de energia é aceita como descrita por uma densidade de estados gaussiana [4, 6]. É representada pela seguinte expressão

$$g(\epsilon) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.1)$$

onde  $\epsilon$  são os valores de energia,  $N$  é a densidade volumétrica de estados e  $\sigma$  é o desvio padrão da distribuição e representa o grau de desordem no sistema. Esta forma de distribuição é sugerida pelo espectro de absorção (de excitações) e também devido as energias de polarização no sistema que são determinadas por uma complicada contribuição de coordenadas internas, cada uma variando aleatoriamente em pequenos desvios [37].

A medida do espectro de absorção caracteriza as energias dos níveis em processos de excitação no interior de uma molécula. Dessa forma, este espectro não é uma medida de um processo de transferência de carga intermolecular. Porém, acredita-se que há uma proporcionalidade entre aquelas energias e a energia de estados excitados durante o processo de transferência de carga [4]. Dessa forma, estima-se que o desvio  $\sigma$  da distribuição (1.1) seja da ordem de  $0,1\text{eV}$ .

## 1.2 Transporte de portadores de carga em sistemas desordenados: hopping

Como consequência do fraco acoplamento intermolecular dos estados de valência em um cristal molecular, o livre caminho médio de uma carga entre dois eventos sucessivos de espalhamentos por fônons (vibração do sistema) é da ordem de um parâmetro de rede [4]. Agregando a desordem presente em um sólido orgânico (filme de polímero conjugado por exemplo) que tende a diminuir ainda mais o livre caminho médio, assume-se geralmente que o passo elementar no transporte consiste na transferência de carga entre moléculas adjacentes ou segmentos de polímeros que são chamados sítios.

De maneira geral, em um sistema desordenado, assume-se que o transporte de um portador de carga é por meio do processo de *hopping* (do inglês: salto) entre sítios ou estados localizados. Uma forma muito utilizada para representar as taxas de transição (*hopping*) entre sítios ( $i$  sítio de partida e  $j$  sítio de chegada) é a taxa de Miller-Abrahams

dada por [1, 38]

$$\nu_{ij} = \nu_o \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}\right) \begin{cases} \exp\left(-\frac{U_j - U_i}{k_B T}\right) & \text{se } U_j > U_i, \\ 1 & \text{se } U_j \leq U_i, \end{cases} \quad (1.2)$$

onde  $\nu_o$  é a frequência de tentativa de salto,  $r_{ij}$  é a distância espacial entre os sítios e  $U_i$  é a energia do sítio  $i$ . O parâmetro  $\alpha$  representa o decaimento da função de onda da partícula, assumido o mesmo nos estados  $i$  e  $j$ , e é chamado de raio de localização. Podemos ver pela expressão (1.2) que o processo de hopping é representado pelo tunelamento entre os estados  $i$  e  $j$  com decaimento exponencial com a distância entre os mesmos. Ainda, quando a diferença de energia ( $U_j - U_i$ ) é positiva, é necessária a ativação térmica do processo. Este modelo de *hopping* assume que o acoplamento entre a carga e os modos de vibração do sistema é fraco, sendo assim a energia de ativação acaba refletindo apenas a desordem energética estática dos sítios [4]. Na figura 1.4 apresentamos uma ilustração do processo de *hopping*.

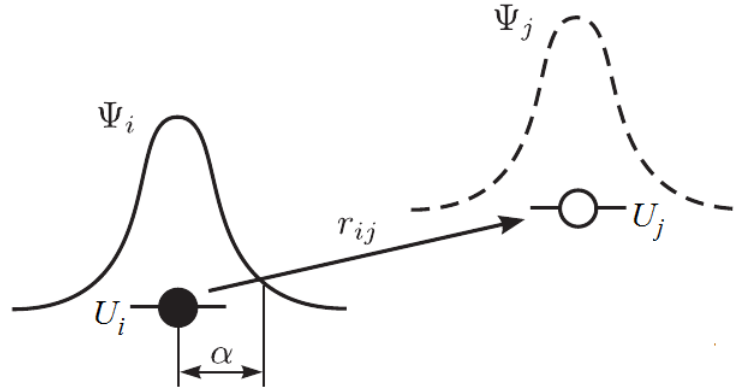


Figura 1.4: Ilustração processo de hopping entre o estado ocupado  $i$  (energia  $U_i$ ) e o estado desocupado  $j$  (energia  $U_j$ ).  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios e  $\alpha$  é o raio de localização das funções de onda ( $\Psi_i$  e  $\Psi_j$ .) Figura retirada da ref. [1].

O modelo da expressão (1.2) é muito simples. Uma taxa que descreve os efeitos da transição do portador de carga sobre os estados inicial e final (alteração de posições de equilíbrio e de energias) leva em conta que há um acoplamento significativo com a vibração da rede de sítios. Esta descrição é feita pela taxa de Marcus ou taxa polarônica [2, 39]. Entretanto, neste trabalho nós utilizamos apenas a taxa de Miller-Abrahams por ser a taxa utilizada em outros trabalhos [6, 40, 41] cujos resultados iremos comparar com os nossos no capítulo 4.

## 1.3 O método de Monte Carlo

Uma simulação de Monte Carlo consiste em um método numérico de soluções de problemas que envolve a manipulação de variáveis aleatórias. Uma das particularidades do método é sua simplicidade quanto ao procedimento de cálculo [42]:

- realizar simulações independentes de uma mesma experiência;
- obter a média dos resultados das experiências.

As simulações podem ser consideradas como experimentos ideais realizados em amostras com grau de desordem ajustável, e ainda, livres de quaisquer outros elementos dispensáveis e não controláveis em um experimento real. Os métodos de simulação permitem determinar o nível de sofisticação necessário para reproduzir resultados de uma amostra real, e também podem ser utilizados para validar/descartar aproximações em modelos analíticos que estejam baseados nos mesmos princípios físicos [4].

Para demonstrar qualitativamente a utilização do método de Monte Carlo, vamos descrever um exemplo de determinação de uma área utilizando pontos distribuídos aleatoriamente, conforme a figura 1.5. Primeiramente, na figura 1.5(a), a região cuja a área deseja-se determinar encontra-se dentro de um quadrado cuja a área é considerada como unitária. Para determinar a área da região, distribui-se  $N_t$  pontos aleatoriamente e de maneira uniforme no interior do quadrado, conforme a figura 1.5(b). Feito isso, conta-se o número de pontos que ficaram dentro da região, e assim, a área pode ser aproximada por

$$A_r = \frac{N_r}{N_t}, \quad (1.3)$$

onde  $N_r$  é o número de pontos dentro da região. O resultado pode ser melhorado repetindo o procedimento diversas vezes e tirando a média do mesmo, ou aumentando o número total de pontos  $N_t$ . O erro (incerteza) associado é estimado pelo teorema do limite central (ver apêndice A). Na figura 1.5(c), pontos são distribuídos de forma mais concentrada na região de interesse e não estão distribuídos uniformemente pelo quadrado. Isto pode levar a um erro na determinação da área, pois mesmo que a área da região de interesse seja muito menor do que a área do quadrado, a razão  $N_r/N_t$  tende a 1. Este fato demonstra que a uniformidade e a qualidade da geração de números aleatórios são fatores indispensáveis em uma simulação de Monte Carlo.

O método de Monte Carlo é utilizado de diferentes formas e em diferentes áreas de pesquisa [43], dessa forma fala-se em Métodos de Monte Carlo pois o termo acabou se tornando muito geral [42]. No capítulo 3 iremos descrever o método de simulação utilizado neste trabalho e a característica Monte Carlo do modelo será apresentada.

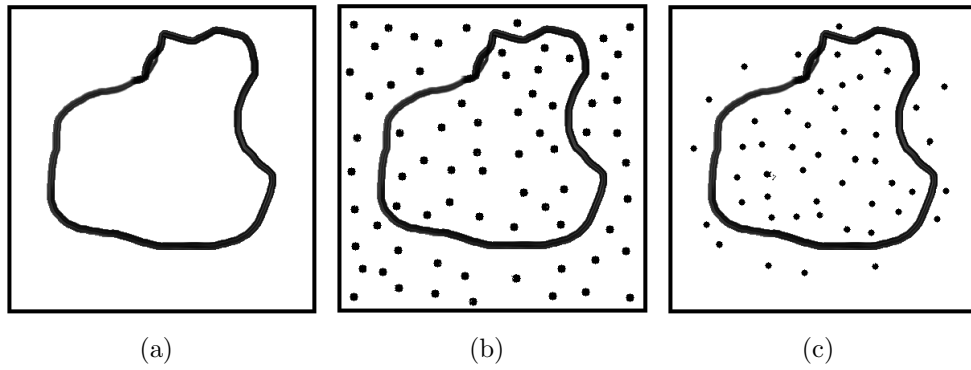


Figura 1.5: Demonstração do método de Monte Carlo para a determinação de uma área. Em (a) temos a região cuja área desejamos determinar imersa em um quadrado de área unitária. Em (b),  $N_T$  pontos são distribuídos uniformemente de maneira aleatória dentro do quadrado. Em (c) uma distribuição ruim de pontos prejudica o método e fornece um resultado discrepante para a área.

Neste trabalho os resultados foram obtidos por meio de simulações construídas em linguagem FORTRAN 95. O gerador de números aleatórios utilizado consiste em uma subrotina intrínseca do pacote GNU GCC associada ao compilador GFORTRAN<sup>5</sup>. Esta subrotina é chamada por meio do comando:

$$\text{CALL RANDOM\_NUMBER}(x),$$

onde a variável de ponto flutuante  $x$  recebe um valor no intervalo  $(0, 1)$ . O período deste gerador é da ordem de  $10^{37}$ . É importante salientar que a cada nova simulação a semente do gerador é reinicializada para que os resultados não sejam viciados.

## 1.4 Objetivos e organização do trabalho

O principal foco deste trabalho foi investigar o papel da desordem energética, existente nos semicondutores orgânicos, sobre o processo de dissociação/separação de pares elétron-buraco geminados. A intenção foi determinar a probabilidade de dissociação  $\varphi$  dos pares. Para isso utilizamos simulações de Monte Carlo descrevendo o *random walk* de uma partícula em um potencial desordenado. Importante mencionar que estudo semelhante já foi realizado e reportado na literatura [6]. Porém, constatamos em nossas simulações um comportamento distinto de  $\varphi$ , comparado aos resultados em [6], com a variação do parâmetro de desordem  $\sigma$ , algo que não havia sido reportado até então. Isto tornou-se portanto o foco de nossas análises.

Na figura 1.6 apresentamos uma ilustração dos potenciais energéticos desordenados ao qual um portador de carga está submetido. Vamos considerar apenas a desordem

<sup>5</sup>Para mais detalhes acesse: [http://gcc.gnu.org/onlinedocs/gfortran/RANDOM\\_005fNUMBER.html](http://gcc.gnu.org/onlinedocs/gfortran/RANDOM_005fNUMBER.html)

energética dos estados não levando em conta a desordem posicional. Iremos descrever apenas o movimento de um dos portadores de carga, considerando a carga oposta como a fonte estática do potencial coulombiano. Um campo elétrico externo é aplicado ao sistema para aumentar as chances do processo de dissociação.

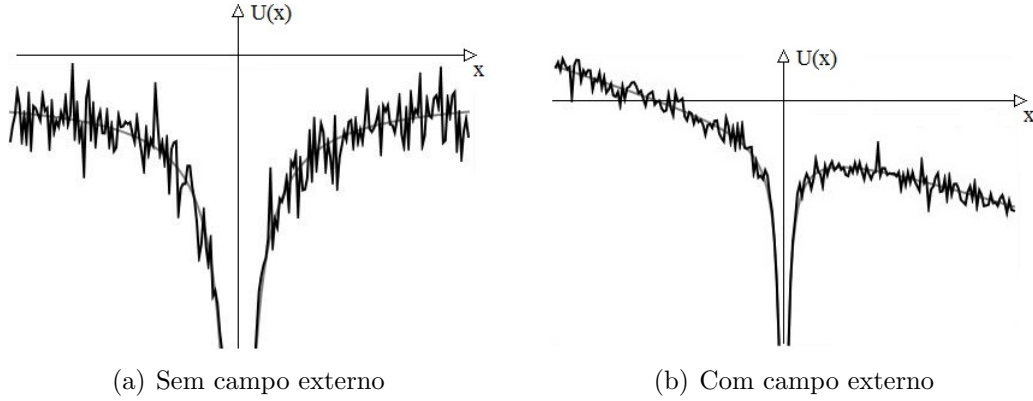


Figura 1.6: Esquema do potencial energético desordenado ao qual um portador de carga está submetido durante o processo de dissociação. (a) Potencial sem aplicação de um campo. (b) Com aplicação de um campo elétrico externo. As linhas internas “bem comportadas” representam a energia média dos sistemas em cada posição.  $x$  é uma coordenada arbitrária

Dois termos que iremos utilizar muitas vezes ao longo do trabalho são: influência positiva da desordem e influência negativa da desordem. Por influência positiva da desordem, queremos expressar a situação em que o crescimento da desordem favorece o processo de separação das cargas, aumentando a sua probabilidade. Já a influência negativa é a situação inversa.

O trabalho é estruturado da seguinte forma. No capítulo 2 apresentamos de forma sucinta alguns modelos analíticos existentes para descrever o processo de dissociação. Descrevemos no final deste capítulo um modelo analítico bem simples, por nós proposto, para a probabilidade de dissociação. Este modelo é baseado no passeio aleatório de uma partícula em uma cadeia unidimensional de sítios. Como já foi dito, no capítulo 3 descrevemos as simulações computacionais utilizadas. No capítulo 4 fazemos inicialmente uma revisão dos resultados reportados na literatura para a influência da desordem energética no processo de dissociação. Em seguida, apresentamos os nossos resultados. As análises realizadas para explicar os nossos resultados são descritas no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6 fazemos as considerações finais do trabalho juntamente com as sugestões de trabalhos futuros.

## Modelos Analíticos

O processo de separação de pares de cargas geminadas foi muito estudado ao longo do século XX. A teoria clássica que ficou consagrada neste campo é a formulação dada por L. Onsager [11, 44–46], que se mostrou aplicável até a sistemas como cristais moleculares [11, 26]. Outro modelo utilizado para entender a dependência da eficiência da produção de portadores de carga com o campo externo aplicado, nos processos de fotogeração, é a teoria de Frenkel também conhecida como modelo de Poole-Frenkel [46–48]. As análises dos mecanismos de fotogeração em selênio amorfo [46] e em cristais moleculares [26] são geralmente realizadas em termos das formulações de Onsager ou de Frenkel. As duas teorias foram inicialmente propostas para explicar o desvio do comportamento ôhmico em eletrólitos fracos e em dielétricos sólidos e a influência de um campo elétrico externo neste processo. A fonte da dependência com o campo elétrico externo vem, em ambas as teorias, da redução da energia de ionização para a separação de duas cargas (íons) que se atraem segundo uma interação coulombiana. A redução da energia térmica de ionização necessária para separar as cargas resulta em um aumento da eficiência da dissociação (separação) com o aumento do campo elétrico externo.

Os formalismos de Onsager e Frenkel também foram utilizados para entender a dependência da condutividade com um campo elétrico externo aplicado em semicondutores e dielétricos. Em muitos casos a condutividade aumenta exponencialmente com a raiz quadrada do campo aplicado. Isto é conhecido como efeito Poole-Frenkel devido ao acordo qualitativo fornecido pela formulação de Frenkel baseado nos trabalhos experimentais de Poole [48]. Como já foi dito, isto ocorre devido a diminuição da energia de ionização necessária para gerar um portador de carga livre, e o aumento no número de portadores influencia diretamente a condutividade do meio [1, 49].

Porém em sistema orgânicos conjugados constituídos por polímeros desordenados verificou-se, por meio de simulações de Monte Carlo, desvios significativos das previsões fornecidas pela teoria de Onsager para a probabilidade de dissociação ou separação de um

par elétron-buraco [6, 7]. Isto ocorre porque a teoria de Onsager não permite introduzir a desordem presente num sistema orgânico. Para obter um acordo entre a teoria e resultados da simulação parâmetros diferentes eram impostos ao modelo teórico. A fim de resolver este problema uma modelagem alternativa foi proposta por Rubel et al. em 2008 [41], considerando o processo de dissociação em uma cadeia de sítios, onde o resultado mais geral pode ser utilizado tanto com desordem energética quanto posicional.

O interesse principal destes modelos é obter a probabilidade de dissociação de um par de cargas, positiva e negativa, que interagem segundo uma força coulombiana. Com isso, neste capítulo vamos abordar de forma sucinta alguns dos modelos analíticos existentes, apresentando aspectos de suas deduções e construções. O objetivo é ter em mãos teorias para se fazer a comparação com as simulações computacionais que serão discutidas no capítulo 3. Também apresentamos estes modelos para descrever a forma como o processo de dissociação foi tratado ao longo dos anos e para salientar a importância do estudo deste fenômeno.

## 2.1 A Teoria de Frenkel

Frenkel fez uma análise unidimensional<sup>1</sup> do processo de ionização térmica de um elétron sob a influência da interação coulombiana de uma carga positiva fixa em um meio dielétrico uniforme [46, 47]. O objetivo era determinar a forma como um campo elétrico externo auxilia neste processo. Neste modelo o processo de ionização é considerado como ocorrendo em uma única etapa, levando em conta apenas a diferença de energia necessária. Para isso o elétron deve saltar da posição  $x_o$  para a posição  $x_d$ . Esta última posição representa a posição que fornece a energia que o sistema deve apresentar para que a separação das cargas ocorra. A figura 2.1 ilustra esta descrição.

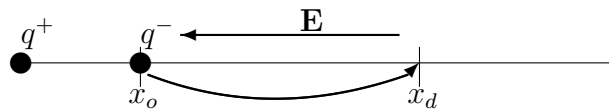


Figura 2.1: Sistema unidimensional no modelo de Frenkel. Para que ocorra a separação das cargas o elétron, na posição  $x_o$ , deve saltar para a posição  $x_d$ . Isto ocorre por um processo de ativação térmica e pode ser auxiliado por um campo elétrico externo  $\mathbf{E}$ .

A energia potencial à qual um elétron, a uma distância  $x$  de uma carga positiva, está submetido é

$$U(x) = -\frac{q^2}{4\pi\kappa\epsilon_0 x} - qEx, \quad (2.1)$$

<sup>1</sup>Para uma versão em 3D do modelo de Frenkel veja J. Appl. Phys. 39, 4871 (1968).

onde  $q$  é a carga fundamental,  $\varepsilon_o$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\kappa$  é a constante dielétrica do meio e  $E$  é o módulo do campo elétrico aplicado. A posição do máximo da energia potencial  $r_m$  é obtida por

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{x=r_m} = 0 \implies r_m = \sqrt{\frac{q}{4\pi\kappa\varepsilon_o E}}. \quad (2.2)$$

Se  $U_o = |U(x_o)|$  é a altura da barreira energética sem campo elétrico aplicado (que pode ser interpretada como a energia de ligação do exciton por exemplo [41, 50]) então, na presença do campo externo, tem-se  $x_d = r_m$ , e a nova barreira energética ( $U_b$ ) é

$$U_b = U_o - \Delta U_o = U_o - \beta E^{1/2}, \quad (2.3)$$

onde  $\Delta U_o = |U(r_m)|$  representa o quanto a aplicação do campo elétrico diminui a barreira e

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\kappa\varepsilon_o}}.$$

Esta diferença de energia está ilustrada na figura 2.2.

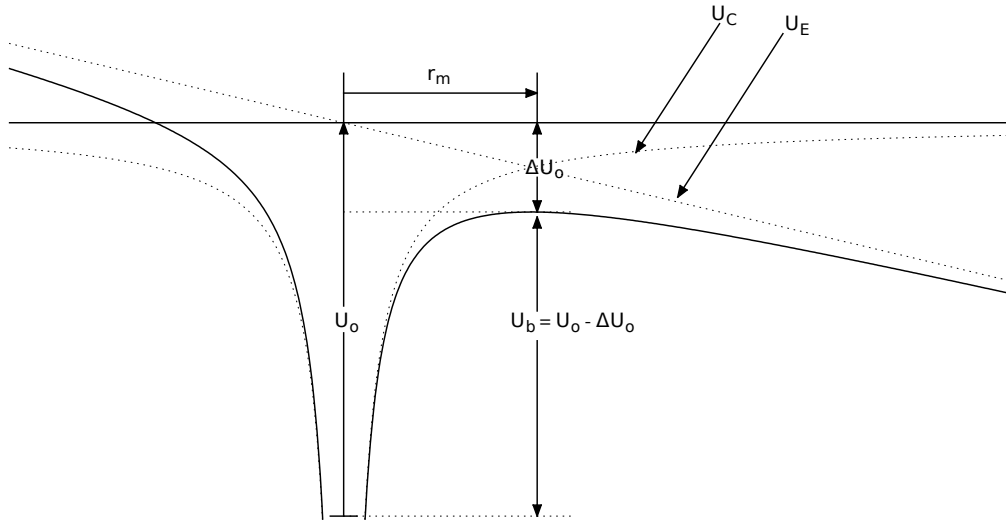


Figura 2.2: Energia potencial em função da distância à fonte de interação Coulombiana.  $U_o$  é a energia necessária para a separação dos portadores de carga sem a aplicação de um campo e  $U_o - \Delta U_o$  é a mesma energia quando se aplica um campo externo.  $r_m$  é a posição do máximo da energia potencial.  $U_c$  e  $U_E$  representam as energias potenciais de interações coulombiana e com o campo elétrico externo, respectivamente. Figura baseada na ref. [46]

Como já foi mencionado, o importante na análise de Frenkel é apenas a diferença energética necessária para o processo de ionização, e assim considera-se que o mesmo



ocorre em uma única etapa . Com isso, ele obteve que a probabilidade de um elétron escapar da interação com a carga positiva geminada na presença de um campo elétrico externo, e atingir a posição  $r_m$  (vide figura 2.2), passa a ser proporcional ao fator

$$e^{-U_b/k_B T} = e^{-U_o/k_B T} e^{\beta E^{1/2}/k_B T}, \quad (2.4)$$

que representa um processo de ativação térmica com energia de ativação igual a  $U_b$ . Porém, para obter uma expressão completa para a eficiência da dissociação, Tabac e Warter [46, 50] observaram a necessidade de adicionar o mecanismo de competição que é a recombinação geminada. Para isso relacionaram as taxas de geração , recombinação e dissociação das cargas por meio da seguinte equação de taxas

$$\frac{dN}{dt} = I_{ph} - \frac{N}{\tau_r} - \frac{N}{\tau_i}, \quad (2.5)$$

onde  $N$  é a densidade de pares excitados,  $I_{ph}$  é o fluxo de fótons incidentes,  $\tau_r^{-1}$  é a taxa de decaimento de uma excitação por meio da recombinação geminada e  $\tau_i^{-1}$  a taxa com que as excitações se dissociam em pares de cargas elétron e buraco livres. A solução estacionária da equação 2.5 fornece a taxa total de geração de pares de cargas  $N/\tau_i$ , e a eficiência quântica do processo  $\Phi_F$  é

$$\begin{aligned} \Phi_F &= \frac{N/\tau_i}{I_{ph}} \\ &= \frac{1}{1 + \tau_i/\tau_r}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde  $\tau_i^{-1} = (\nu \times \text{fator de Frenkel equação 2.4}) = \nu e^{-U_o/k_B T} e^{\beta E^{1/2}/k_B T}$ , sendo  $\nu$  a frequência de tentativa de escape. Com isso, na formulação de Frenkel, a eficiência da dissociação é

$$\Phi_F = \left[ 1 + (1/\nu\tau_r) e^{U_o/k_B T} e^{-\beta E^{1/2}/k_B T} \right]^{-1}. \quad (2.7)$$

## 2.2 A Teoria de Onsager

O tratamento dado por L. Onsager<sup>2</sup> ao problema da geração de pares de cargas é mais completo do que a análise feita por Frenkel, pois neste último o processo de separação de cargas é considerado ocorrer em uma única etapa. Onsager encontrou uma dependência diferente para a influência do campo externo aplicado, e sua teoria descreve explicitamente a dependência com a distância inicial de termalização [45]. O processo de termalização, que consiste na dissipação do excesso de energia proveniente da excitação (fotogeração) de um par elétron-buraco, mostrou-se ser de grande importância na descrição dos pro-

<sup>2</sup>Para uma versão em 1D do modelo de Onsager veja Surf. Sci. 75, 561 (1978).

cessos de fotogeração em selênio amorfo [46], fazendo com que a formulação de Onsager se sobressaísse à análise de Frenkel. A formulação de Onsager também se tornou mais adequada do que a formulação de Frenkel na descrição dos resultados experimentais do processo de fotogeração em cristais moleculares de antraceno [26]. A quantidade relevante nessas análises é a razão entre a inclinação da curva da eficiência da produção de cargas, com respeito ao campo externo aplicado, e a eficiência a campo nulo (do inglês *slope-to-intercept ratio*).

Onsager descreveu o processo da recombinação geminada (ou inicial) por meio do movimento browniano de cargas que interagem mutuamente por interação coulombiana. O método utilizado por Onsager foi encontrar a solução estacionária da equação de Smoluchowski do movimento browniano [44–46, 51] dada por

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla \cdot \left\{ e^{-U/k_B T} \nabla \left[ e^{U/k_B T} \rho(\mathbf{r}, t) \right] \right\}, \quad (2.8)$$

onde  $\rho$  é a densidade de probabilidade de encontrar as partículas separadas por uma distância  $\mathbf{r}$  ( $\mathbf{r}$  é posição relativa entre as partículas como na figura 2.3),  $t$  é o tempo e  $D = D_i + D_j$ , onde  $D_i$  e  $D_j$  são os coeficientes de difusão das duas partículas.  $U$  é a versão tridimensional do potencial dado pela equação (2.1), dessa forma

$$U(r, \theta) = -\frac{q^2}{4\pi\kappa\epsilon_0 r} - qEr \cos \theta. \quad (2.9)$$

Onsager assumiu a isotropia do meio e, consequentemente, uma constante dielétrica isotrópica. A equação (2.8) representa o processo de difusão térmica no potencial  $U(\mathbf{r})$ , e apresenta a solução estacionária dada pela distribuição de Boltzmann

$$\rho_{\text{est}} \sim \exp \left( -\frac{U}{k_B T} \right) \quad (2.10)$$

Apresentamos na figura 2.3 um esquema das configurações de posições das cargas e do campo elétrico aplicado. A equação de Smoluchowski (equação 2.8) pode ser escrita da seguinte forma

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho + \frac{D}{k_B T} \nabla U \cdot \nabla \rho, \quad (2.11)$$

que representa a equação de difusão com um termo adicional correspondendo a força ( $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$ ) devido às interações coulombiana e com o campo elétrico externo.

Através da solução estacionária da equação (2.11) [52], Onsager pôde determinar a probabilidade  $\varphi_{\text{Ons}}(r, \theta)$  de um par de cargas se dissociar quando estão separadas por uma distância de termalização  $r$  e com um ângulo  $\theta$  com respeito a direção do campo elétrico

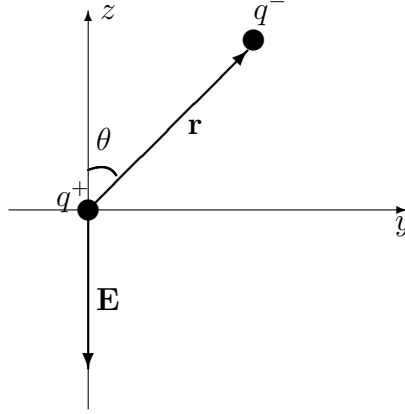


Figura 2.3: Representação do posicionamento das cargas ( $\mathbf{r}$ ) e da direção do campo elétrico externo  $\mathbf{E}$  no modelo de Onsager.  $q^-$  e  $q^+$  representam as cargas negativa e positiva, respectivamente. Apesar de termos representado apenas um vetor de campo, o mesmo é uniforme em todo o sistema.

aplicado (porém em sentido oposto). A probabilidade encontrada é dada por

$$\varphi_{Ons}(r, \theta) = e^{-A} e^{-B(1+\cos\theta)} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \frac{[B(1+\cos\theta)]^{m+n}}{(m+n)!}, \quad (2.12)$$

onde

$$A = \frac{q^2}{4\pi\kappa\epsilon_0 k_B T r} \quad \text{e} \quad B = \frac{qEr}{2k_B T}.$$

A eficiência do processo de fotogeração é normalmente analisada em termos da quantidade de pares de cargas livres gerados por fóton absorvido, esta quantidade é chamada de eficiência quântica  $\Phi$  do processo [26, 46]. A equação (2.12) fornece a probabilidade de separação para uma configuração específica de distância inicial  $r$  e ângulo  $\theta$  com a direção do campo externo. Porém, quando se analisa experimentalmente a eficiência de geração, não se tem acesso as posições iniciais específicas das cargas, e na verdade as configurações iniciais poderiam ser, a princípio, quaisquer. Com isso, o resultado experimental de uma medida de eficiência corresponde a média das contribuições de todas as possíveis configurações iniciais [11, 26, 46]. Dessa forma, na formulação de Onsager teremos

$$\Phi_{Ons} = \Phi_i \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \varphi_{Ons}(r, \theta) f(r, \theta) r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, dr, \quad (2.13)$$

onde  $\Phi_i$  representa a produção quântica primária do processo de ionização, isto é, o número de pares de cargas iniciais gerados por fóton absorvido. A função de distribuição  $f(r, \theta)$  é a distribuição inicial de configurações de um par de cargas termalizado após a excitação. Dessa forma, após o relaxamento energético do par gerado é assumido uma distribuição

de probabilidades para a distância de termalização e para a direção com o campo elétrico aplicado.

Como os valores de  $\Phi_i$  e da função  $f(r, \theta)$  não são conhecidos, algumas hipóteses podem ser feitas a fim de tornar a expressão (2.13) mais específica na descrição de  $\Phi_{Ons}$  e facilitar a comparação com resultados experimentais. Uma possibilidade é assumir que  $f(r, \theta)$  é esfericamente simétrica [26], ou seja,

$$f(r, \theta) = \frac{1}{4\pi} f(r), \quad (2.14)$$

e dessa forma, realizando as integrais em  $\phi$  e  $\theta$ , a equação (2.13) reduz-se a

$$\Phi_{Ons} = \Phi_i \int_0^\infty \varphi_{Ons}(r) f(r) r^2 dr, \quad (2.15)$$

onde

$$\varphi_{Ons}(r) = \frac{e^{-A}}{2B} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^m}{m!} \left[ 1 - e^{-2B} \sum_{l=0}^{m+n} \frac{(2B)^l}{l!} \right]. \quad (2.16)$$

Assim, a eficiência depende da distribuição de distâncias de termalização  $f(r)$ . Uma das expressões utilizadas para  $f(r)$  é uma função delta de Dirac [46], ou seja,

$$f(r) = \frac{1}{r_o^2} \delta(r - r_o), \quad (2.17)$$

e assim a expressão (2.15) fica

$$\Phi_{Ons} = \frac{\Phi_i k_B T e^{-r_c/r_o}}{q r_o E} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{r_c}{r_o} \right)^m \frac{1}{m!} \left[ 1 - e^{-q r_o E / k_B T} \sum_{l=0}^{m+n} \left( \frac{q E r_o}{k_B T} \right)^l \frac{1}{l!} \right], \quad (2.18)$$

onde

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\kappa\varepsilon_o k_B T} \quad (2.19)$$

é o raio de captura coulombiana ou raio de Onsager, que representa a distância em que a energia potencial de interação entre as cargas é igual a energia térmica  $k_B T$ . Para  $T = 300K$  teremos  $r_c \approx 160\text{\AA}$ . Com isso, pode-se fazer um ajuste de resultados experimentais com a teoria por meio de dois parâmetros:  $\Phi_i$  e  $r_o$ , sendo  $r_o$  a distância inicial de termalização entre as cargas. Outras funções de distribuição utilizadas para expressar  $f(r)$  são distribuições exponenciais e gaussianas [26].

## 2.3 O Modelo de Rubel

O modelo de Onsager teve êxito em descrever o processo de dissociação em sólidos inorgânicos amorfos, como o selênio por exemplo [46], e em cristais moleculares como o antraceno [26, 53]. Porém, sólidos orgânicos desordenados, como polímeros conjugados não cristalinos, apresentam desordem estrutural e desordem energética nos estados excitados das moléculas utilizados pelos portadores de carga em seu movimento. A fim de investigar o efeito da desordem energética sobre a dissociação de pares elétron-buraco, Albrecht e Bäessler [6] realizaram simulações de Monte Carlo do processo (as simulações serão descritas no capítulo 3). Contudo, como já mencionamos, para ajustar os resultados da teoria de Onsager com as simulações de Monte Carlo em [6] utiliza-se parâmetros diferentes em cada método. Por exemplo, para que o resultado da teoria coincida com o da simulação é necessário introduzir uma distância inicial ( $r_o$ ) maior daquela usada na simulação. Estes fatos irão ficar mais claros quando descrevermos os resultados da literatura no capítulo 4.

Para corrigir este desacordo entre resultados de simulação e modelagem teórica na descrição do processo de dissociação em sistemas desordenados orgânicos, Rubel et al. [41] construíram um novo modelo baseado em caminhadas aleatórias (do inglês: *random walk*) em uma cadeia de sítios. Com este novo modelo foi possível introduzir a desordem energética e estrutural presente em materiais orgânicos.

O modelo desenvolvido por Rubel et. al [41] (de agora em diante chamado modelo de Rubel) pode ser descrito da seguinte forma. O sistema é constituído por uma cadeia de sítios representando as unidades fundamentais (moléculas, segmentos de polímeros) do transporte de portadores de carga, ou seja, os estados localizados que caracterizam o transporte em um meio desordenado. Considera-se um elétron executando *hopping* entre sítios vizinhos conforme está ilustrado na figura 2.4. A taxa de transição do sítio  $i$  para o sítio  $j$  é dada por (taxa de Miller-Abrahams equação (1.2))

$$\nu_{ij} = \nu_o \exp \left( -\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{U_j - U_i + |U_j - U_i|}{2k_B T} \right), \quad (2.20)$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre os sítios e  $U_i$  é a energia do sítio  $i$ . O processo de recombinação só ocorre por meio de uma transição entre os sítios 1 e 0, e a taxa desse processo é  $\tau_o^{-1}$ . Com isso, a evolução da probabilidade de ocupação  $f_i$  no sítio  $i$  ( $i \neq 0$ ) é dada pela equação mestra<sup>3</sup>

$$\frac{df_i}{dt} = \begin{cases} \nu_{i-1,i}f_{i-1} - (\nu_{i,i-1} + \nu_{i,i+1})f_i + \nu_{i+1,i}f_{i+1} + g_o\delta_{ii_o} & \text{para } i \neq 1, \\ -\nu_{1,2}f_1 + \nu_{2,1}f_2 + g_o\delta_{ii_o} - \frac{f_1}{\tau_o} & \text{para } i = 1, \end{cases} \quad (2.21)$$

<sup>3</sup>Equação mestra é uma expressão que descreve a evolução temporal das probabilidades do sistema ser encontrado em cada um dos seus possíveis estados [54].

onde  $\delta_{ij}$  é o símbolo de Kronecker e  $g_o$  representa a taxa de geração. Dessa forma, o elétron gerado inicia o seu passeio em um sítio  $i_o$  arbitrário que fornece a distância inicial entre as cargas após a termalização. A partícula passa então a saltar entre sítios vizinhos. Seu passeio pela cadeia de sítio cessa ao atingir o sítio  $n$  (condição para dissociação) ou o sítio 0 (recombinação).

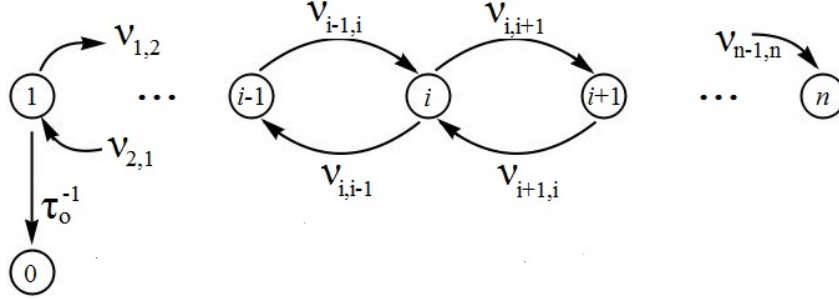


Figura 2.4: Esquema de sítios e taxas de transição utilizados no modelo de Rubel. A condição de contorno é a completa absorção no sítio  $n$ . Esta condição implica que a separação do par ocorre quando a partícula que se move pela cadeia de sítios atinge o sítio  $n$ . O processo de recombinação é representado pela transição do sítio 1 para o sítio 0 e a taxa desse evento é  $1/\tau_o$ . Figura baseada da Ref. [41].

Para determinar a probabilidade de dissociação é necessário encontrar a solução estacionária da equação (2.21), pois o interesse não está na evolução temporal do processo, mas sim na condição final e estacionária (ou de equilíbrio) do mesmo. A condição de contorno imposta é a absorção completa no sítio  $n$ , ou seja, sem transição do sítio  $n$  para os sítios  $n+1$  ou  $n-1$ . A probabilidade de recombinação  $\theta$  é determinada pela razão entre os fluxos de recombinação e geração e dessa forma

$$\theta = \frac{f_1 \kappa_o}{g_o}, \quad (2.22)$$

onde  $\kappa_o = 1/\tau_o$ . Os autores do modelo determinaram que a probabilidade de recombinação é dada por

$$\theta = \frac{\sum_{j=i_o}^{n-1} \nu_{j,j+1}^{-1} \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right)}{\tau_o + \sum_{j=1}^{n-1} \nu_{j,j+1}^{-1} \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right)}. \quad (2.23)$$

Usando que

$$\varphi + \theta = 1,$$

obtém-se da equação (2.23) a probabilidade de dissociação  $\varphi$  como função das taxas de transição entre sítios e das energias dos estados localizados

$$\varphi = 1 - \frac{\sum_{j=i_o}^{n-1} \nu_{j,j+1}^{-1} \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right)}{\tau_o + \sum_{j=1}^{n-1} \nu_{j,j+1}^{-1} \exp\left(\frac{U_j - U_1}{k_B T}\right)}. \quad (2.24)$$

Este é o resultado mais geral do modelo de Rubel para a probabilidade de dissociação em uma cadeia de sítios.

## 2.4 Um Modelo Alternativo

Nesta seção vamos apresentar um modelo alternativo ao modelo de Rubel que, da mesma forma, pode dar conta das desordens energética e posicional. Esta nova análise baseia-se em uma simples relação de recorrência. Consideramos de maneira semelhante o processo de *random walk* de uma partícula em uma cadeia de sítios, isto é, em uma dimensão.

Seja  $R_i$  a probabilidade total de um caminhante no sítio  $i$  passar para o sítio  $i + 1$ , podendo antes disso visitar outros sítios  $j$  ( $j < i$ ) exceto o sítio 0. Conforme ilustrado na figura 2.5, a partícula salta do sítio  $i$  para o sítio  $i + 1$  com probabilidade  $p_i$ . Porém, quando o salto ocorre do sítio  $i$  para o sítio  $i - 1$ , com probabilidade  $q_i$ , a partícula terá então a probabilidade  $q_i R_{i-1} p_i$  de passar para o sítio  $i + 1$ . Com isso, a probabilidade acumulada de saltar para o sítio  $i + 1$  é

$$p_i + q_i R_{i-1} p_i.$$

Os saltos ocorrem indefinidamente o que representa um processo de múltiplas reflexões [55], dessa forma

$$R_i = p_i [1 + q_i R_{i-1} + (q_i R_{i-1})^2 + (q_i R_{i-1})^3 + \dots]. \quad (2.25)$$

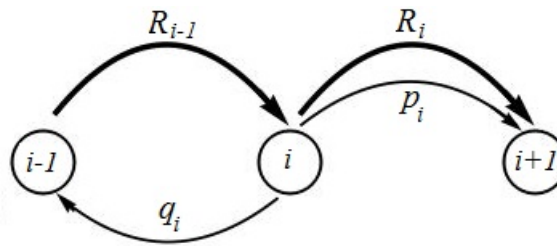


Figura 2.5: Representação das probabilidades de transição utilizadas no nosso modelo. Uma partícula no sítio  $i$  possui a probabilidade  $p_i$  de dar um salto para o sítio  $i + 1$ , e também apresenta uma probabilidade  $q_i$  de saltar para o sítio  $i - 1$ . Quando o salto ocorre para o sítio  $i - 1$ , a probabilidade total de saltar novamente para o sítio  $i$  é  $R_{i-1}$ , e então a probabilidade de saltar para o sítio  $i + 1$  é agora  $q_i R_{i-1} p_i$ . Com isso, a probabilidade total  $R_i$  de saltar para o sítio  $i + 1$  é  $p_i + q_i R_{i-1} p_i + \dots$ .

Uma vez que  $q_i R_{i-1} < 1$  sempre e utilizando o seguinte resultado para a soma infinita

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (\text{para } |x| < 1),$$

teremos

$$R_i = \frac{p_i}{1 - q_i R_{i-1}} \quad (\text{para } i \neq 0). \quad (2.26)$$

Pela definição de  $R_i$  devemos ter

$$R_0 = 0,$$

e da relação de recorrência (equação 2.26) obtemos

$$R_1 = p_1, R_2 = p_2/(1 - q_2 p_1), \dots$$

Com isso, a probabilidade para uma partícula em *random walk* iniciar seu movimento em  $i_o$  e chegar em  $n$  ( $n > i_o$ ) sem ter passado pelo sítio 0 é

$$\varphi = \prod_{j=i_o}^{n-1} R_j. \quad (2.27)$$

Se interpretarmos  $i_o$  como a distância inicial entre as cargas e  $n$  como a distância para a dissociação, então a equação (2.27), combinada com a relação (2.26), descreve a probabilidade total de dissociação.

As probabilidades de salto são obtidas por meio das taxas de *hopping* da seguinte forma

$$p_i = \frac{\nu_+}{\nu_+ + \nu_-} \quad q_i = \frac{\nu_-}{\nu_+ + \nu_-}, \quad (2.28)$$

onde  $\nu_+$  é a taxa de *hopping* do sítio  $i$  para o sítio  $i + 1$  e  $\nu_-$  é a taxa de *hopping* do sítio  $i$  para o sítio  $i - 1$ .

No capítulo 4 fazemos a comparação entre este modelo alternativo, o modelo de Rubel e os resultados de simulações computacionais. Veremos que as três abordagens concordam qualitativamente e, na maioria dos casos testados, também apresentam uma concordância quantitativa.

Na tabela 2.1 apresentamos um resumo dos modelos analíticos abordados neste capítulo. Esta tabela serve para ajudar a recordar de forma rápida as características de cada modelo.



Modelo	Dimensionalidade	Processo básico	Assume desordem?	Expressão geral
Frenkel	Contínuo-1D	Ativação térmica	Não	Equação (2.7)
Onsager	Contínuo-3D	Difusão térmica	Não	Equação (2.12)
Rubel	Discreto-1D	Condição estacionária dos processos de geração, recombinação e dissociação	Sim	Equação (2.24)
Nosso modelo	Discreto-1D	Probabilidades totais de saltos pela cadeia de sítios sem passar pelo sítio 0	Sim	Equação (2.27)

Tabela 2.1: Resumo das características dos modelos analíticos apresentados no capítulo 2.

## Descrição das Simulações de Monte Carlo

A análise do fenômeno de dissociação de estados excitados por meio de simulações de Monte Carlo já foi apresentada em diversos trabalhos. Um trabalho de grande importância para o estudo que iremos realizar é a análise feita por Albrecht e Bäessler [6], onde os autores investigam a influência do grau de desordem energética sob o comportamento da probabilidade de dissociação com a variação da temperatura e campo externo aplicado. Outros resultados apresentados com base em simulações computacionais são os trabalhos de Peumans e Forrest [14] e de Offermans, Meskers e Janssen [56]. Nestes estudos é investigado a influência de interfaces doadoras-aceitadoras no processo de fotogeração de portadores de carga.

Nosso trabalho é semelhante aos trabalhos da literatura, porém nós fizemos investigações mais precisas das condições impostas ao modelo de simulações computacionais, entre elas, parâmetros como o número de testes, as incertezas associadas e as distâncias características para o processo de separação das cargas.

### 3.1 Descrição do Modelo

A simulação representa o processo que ocorre após a termalização que sucede os fenômenos de autoionização ou de transferência de carga de uma excitação. Com isso, temos um par elétron-buraco interagindo de forma coulombiana. Em geral, assume-se que o par passa a se mover aleatoriamente pelo sistema (movimento browniano) podendo recombinar ou dissociar em portadores de carga livres [6] assim como no modelo de Onsager. O processo de dissociação é auxiliado por um campo elétrico externo.

Neste trabalho simulamos apenas o movimento do elétron sendo o buraco fixo, que é a fonte do campo de interação coulombiana. Isto representa um análise simplificada e reducionista do problema, mas também pode representar casos onde mobilidade de um

dos portadores é muito maior do que a do outro [14]. O sistema é constituído por uma rede quadrada de sítios (com parâmetro de rede  $a$ ) representando os estados localizados de transporte dos portadores de carga. O elétron realiza um passeio aleatório (*random walk*) no sistema, e quando atinge a posição do buraco ocorre a recombinação. A dissociação ocorre caso o elétron atinja uma distância  $R$  preestabelecida. Consideramos também a distância inicial de termalização do elétron  $r_o$  como um parâmetro variável. A influência dos valores  $R$  e  $r_o$  sobre a probabilidade de dissociação será checada posteriormente. A simulação é realizada com um único par de cargas de cada vez.

Os saltos são considerados entre vizinhos mais próximos, conforme apresentado na figura 3.1, onde cada possibilidade de *hopping*, do sítio  $i$  para o sítio  $j$ , é representada por uma taxa  $\nu_{ij}$ . Os efeitos de salto levando em conta uma quantidade maior de sítios possíveis é checado na seção 3.4.

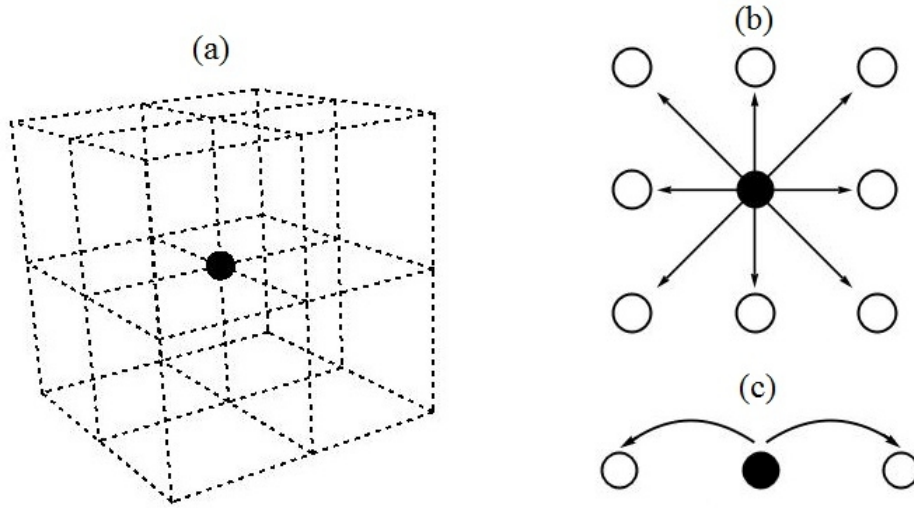


Figura 3.1: Possibilidades consideradas para os saltos de uma partícula nas simulações. No caso tridimensional (a) a partícula ocupando o sítio central (esfera escura) pode saltar para cada uma das 26 interseções no cubo constituído por  $3 \times 3 \times 3$  sítios. Nos casos bidimensional (b) e unidimensional (c) os saltos possíveis são representados pelas flechas.

A probabilidade de uma partícula saltar do sítio  $i$  para o sítio  $k$  é dada por

$$P_{ik} = \frac{\nu_{ik}}{\sum_{j \neq i} \nu_{ij}}, \quad (3.1)$$

onde a soma em  $j$  é realizada sobre todas as possibilidades de salto. Um número aleatório  $x_U$  retirado de uma distribuição uniforme determina para qual sítio o salto é realizado, uma vez que cada possibilidade apresenta um comprimento no espaço de probabilidades de acordo com  $P_{ik}$  [4] (conforme ilustrado na figura 3.2).

Uma partícula que atinge a distância  $R$  é considerada como um evento de dissociação. A figura 3.3(a) ilustra o evento de dissociação, lembrando que consideramos apenas o

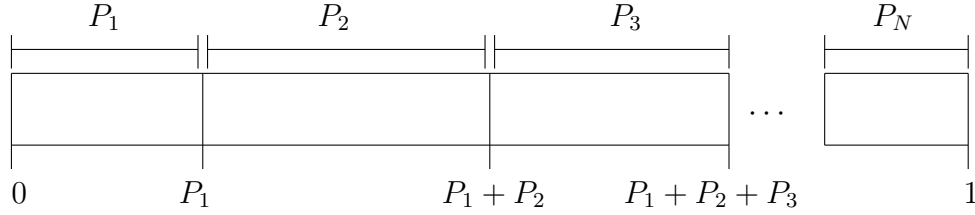


Figura 3.2: Demonstração do algoritmo de *random walk* utilizado. Cada possibilidade de salto corresponde a um segmento no intervalo  $[0, 1]$  de acordo com sua probabilidade de ocorrência. Tomando então um número aleatório  $x_U$  de uma distribuição uniforme no intervalo  $[0, 1]$ , podemos determinar para qual sítio o salto ocorrerá. Por exemplo, se  $0 \leq x_U \leq P_1$  o salto será realizado para o sítio correspondendo a probabilidade  $P_1$ , ou se  $P_1 < x_U \leq P_1 + P_2$  então o salto se dá para o sítio correspondendo a probabilidade  $P_2$ , e assim por diante.

movimento de uma das cargas do par (no caso a carga  $q^-$  da figura 3.3(a)). A simulação é repetida  $N_t$  vezes, sendo que cada nova simulação representa uma configuração distinta. A probabilidade de dissociação  $\varphi$  é obtida como a razão entre o número de configurações que sofreram o evento de dissociação  $N_d$  e o número  $N_t$ , dessa forma

$$\varphi = \frac{N_d}{N_t}. \quad (3.2)$$

No método de Monte Carlo, assim como em todos os métodos numéricos, são inerentes os erros ou incertezas. Sabe-se do teorema do limite central que, em geral, o erro associado a uma média de medidas é proporcional a  $1/\sqrt{N_t}$  [42], ou seja, quanto maior o número de testes  $N_t$  menor a incerteza associada. No apêndice A demonstramos que a incerteza relativa dos resultados de nossas simulações pode ser estimada pela seguinte expressão,

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi} = \frac{\delta}{\sqrt{N_t}} \sqrt{\varphi^{-1} - 1} = \delta \sqrt{\frac{1 - \varphi}{N_d}}, \quad (3.3)$$

onde  $\Delta\varphi$  é a incerteza,  $\varphi$  e  $N_d$  são os valores da equação (3.2) obtidos a partir da simulação.  $\delta$  é um fator numérico que iremos obter na seção 3.2 comparando os resultados de algumas sequências de simulações.

Para os casos que apresentam desordem energética, as energias dos sítios são redistribuídas a cada novo par de cargas testado segundo a distribuição gaussiana já mencionada (expressão 1.1), isto é, em cada um dos  $N_t$  testes distribuimos energias distintas pela rede. A distribuição apresenta valor médio nulo ( $\langle \epsilon \rangle = 0$ ) e o desvio padrão ( $\sigma$ ) é um dos parâmetros da simulação. Fixamos  $\sigma$  em cada um dos  $N_t$  testes de uma simulação para obter  $\varphi$  em função de  $\sigma$ . Essa distribuição é realizada de forma aleatória. Isto garante que os resultados das simulações com desordem energética não são derivados de uma configuração específica de energias do sistema.

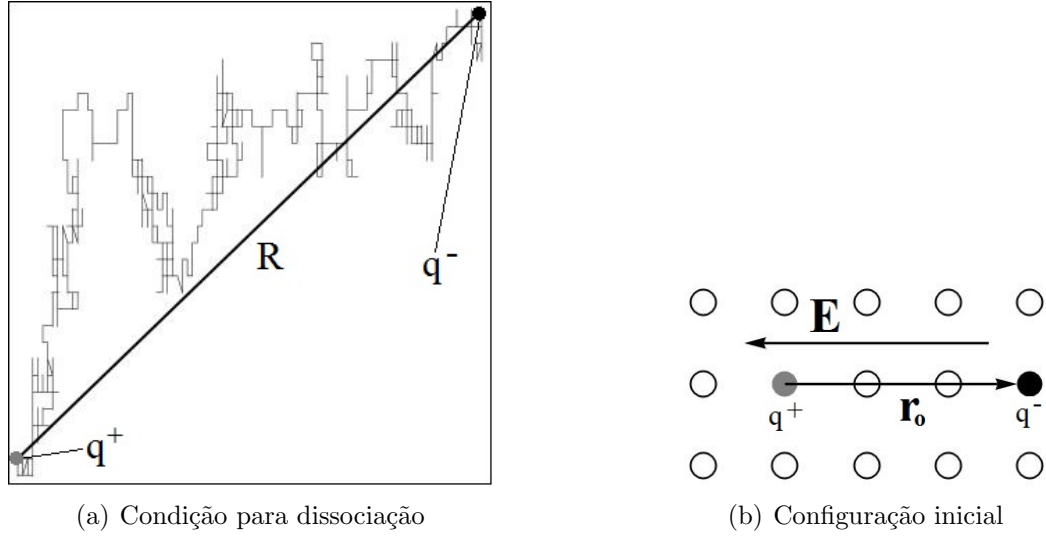


Figura 3.3: (a) Ilustração em duas dimensões do evento de dissociação/separação das cargas do par. Apenas a carga  $q^-$  se movimento de forma aleatória pelo sistema. Ao atingir a distância  $R$  da carga  $q^+$  considera-se que houve uma dissociação. (b) Exemplo em duas dimensões da configuração inicial do sistema geralmente utilizada nas simulações.  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico aplicado e  $\mathbf{r}_o$  é a posição inicial do elétron com respeito ao centro de recombinação (buraco). Será mencionado quando utilizarmos uma configuração inicial distinta.

Apresentamos na tabela 3.1 os valores dos parâmetros geralmente usados em nossas simulações. Exceto quando for mencionado, estes são os valores utilizados. Valores como o parâmetro de rede  $a$ , frequência de tentativa de salto  $\nu_o$  e raio de localização  $\alpha$  são usados também nos cálculos analíticos: modelo de Rubel (equação (2.24)) e o modelo proposto por nós (equação (2.27)). Em geral, o elétron é posicionado inicialmente tal que o ângulo entre o campo elétrico externo  $\mathbf{E}$  e a posição relativa inicial que separa as cargas, seja  $\pi$  ( $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_o = -Er_o$ ). Na figura 3.3(b) está representada a configuração inicial geral utilizada nas simulações. Exceto quando mencionarmos, esta foi a configuração inicial usada.

Parâmetro de Rede $a$	$8,0\text{\AA}$ [6]
Raio de Localização $\alpha$	$1,6\text{\AA}$ [1]
Frequência de tentativa de <i>hopping</i> $\nu_o$	$1,0 \times 10^{13} Hz$ [41]
Número de Simulações $N_t$	$10^6$
Distância Inicial $r_o$	$3a$
Distância para Dissociação $R$	$100a$
Constante dielétrica $\kappa$	$3,55$ [6]
Temperatura $T$	$300,0K$
Campo Elétrico Externo $E$	$1,0 \times 10^7 V/m$

Tabela 3.1: Parâmetros mais frequentemente utilizados nas simulações. Exceto quando mencionado estes foram os valores utilizados. As referências apresentadas indicam uma das fontes para os valores citados.

Ainda com respeito aos valores de  $N_t$ ,  $T$ ,  $r_o$ ,  $R$ ,  $T$  e  $E$  apresentados na tabela 3.1,

vale apenas destacar que são valores escolhidos como padrões na maioria das simulações e que não são valores fixos como é o caso dos parâmetros  $a$ ,  $\alpha$ ,  $\nu_o$  e  $\kappa$ . A escolha daqueles valores como padrões não possui um motivo especial, é apenas consequência do andamento do trabalho e do fato de termos observado resultados interessantes (que serão abordados no capítulo 4) utilizando os valores da tabela 3.1. Os valores de  $r_o$  e  $R$  são os mesmos utilizados na referência [6].

Nas seções seguintes apresentamos uma série de testes realizados com o intuito de calibrar as simulações, testando a qualidade dos resultados em função dos parâmetros utilizados.

## 3.2 Convergência dos Resultados e Incertezas Associadas

Como já mencionamos uma análise imprescindível para uma simulação de Monte Carlo diz respeito a avaliação da incerteza dos resultados obtidos. Em vista disso realizamos diversas baterias de simulações para verificar a convergência dos resultados e os erros associados, sabendo que os resultados são mais confiáveis quando aumenta-se o número de testes. Vamos utilizar a expressão (3.3) para a estimativa dos erros.

Nas figuras 3.4, 3.5 e 3.6 apresentamos resultados de simulações para a probabilidade de dissociação em função do número de simulações  $N_t$  para os casos 1D, 2D e 3D, respectivamente. Podemos ver que, em geral, os resultados convergem muito bem com  $N_t = 10^6$ , mas cada sistema apresenta uma convergência característica devido a sua dimensionalidade e parâmetros utilizados. Apesar desta última consideração  $N_t = 10^6$  representa um bom número que garante uma boa precisão como será demonstrado a seguir.

Agora na figura 3.7 apresentamos resultados para três sequências de simulações (com os mesmos parâmetros) variando a intensidade  $E$  do campo elétrico externo, utilizando  $N_t = 10^6$ . Podemos observar que os três resultados acabam se sobrepondo. Porém, esta sobreposição, a princípio, surge devido a escala utilizada no gráfico e a grande variação de valores de  $E$  usados ( $1,0 \times 10^5 V/m \leq E \leq 2,0 \times 10^8 V/m$ ). Para contornar este problema e analisar o quão próximos estão os resultados, apresentamos em inserção (*inset*), na mesma figura, os resultados das três simulações com  $1,0 \times 10^5 V/m \leq E \leq 1,0 \times 10^6 V/m$  apenas. Para demonstrar a proximidade dos pontos utilizamos a equação (3.3) calculada com  $\delta = 4$  (é o menor valor encontrado para que a barra de erro cubra todos os pontos). É importante esclarecer que  $\delta$  é apenas um parâmetro associado ao cálculo do erro e não interfere nos resultados das simulações. O cálculo da barra de erros é feito usando o ponto intermediário entre os três resultados. Essas incertezas são apresentadas na tabela 3.2.

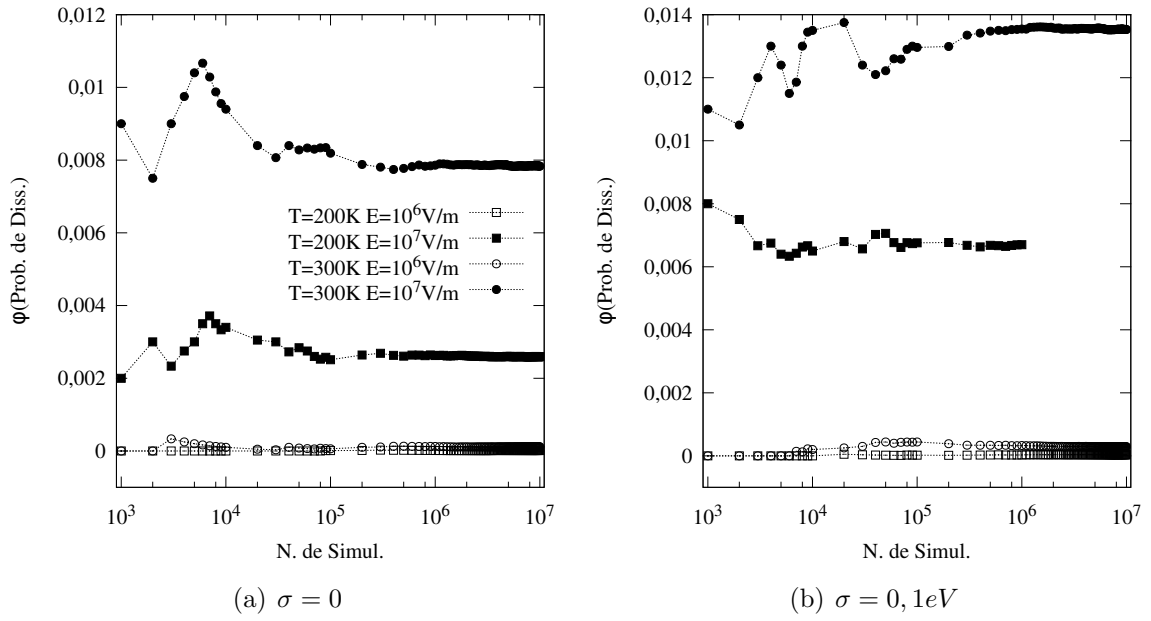


Figura 3.4: Teste de convergência dos resultados para o caso unidimensional (1D). Em (a) temos o caso sem desordem energética ( $\sigma = 0$ ) e em (b) sistema com desordem energética caracterizada por  $\sigma = 0, 1eV$ .

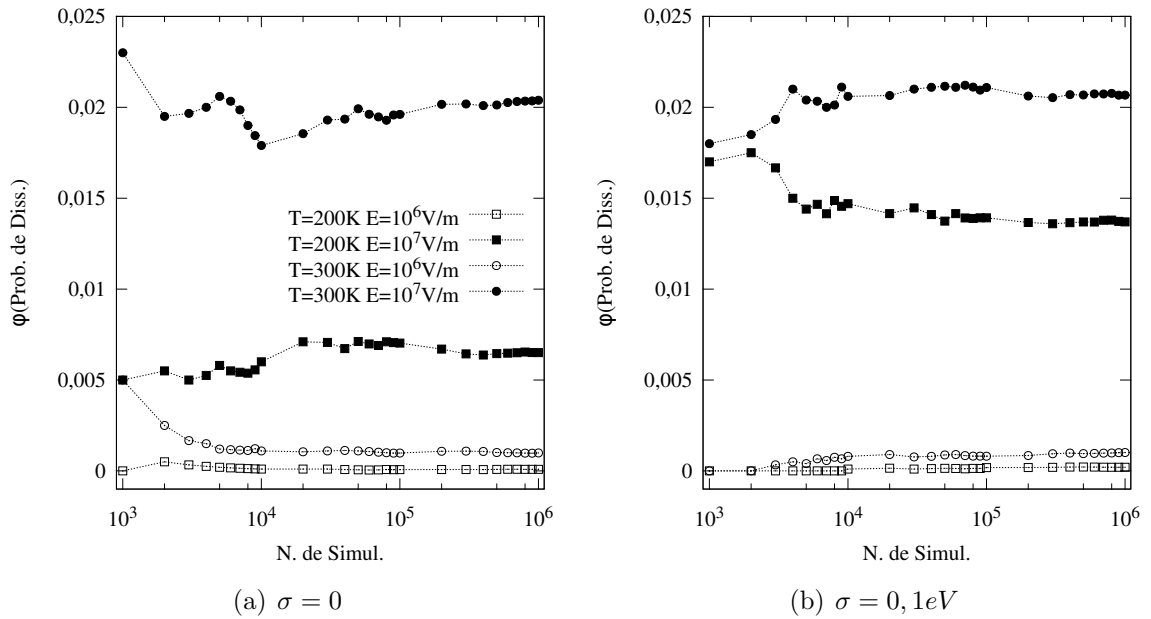


Figura 3.5: Teste de convergência dos resultados para o caso bidimensional (2D). Em (a) temos o caso sem desordem energética ( $\sigma = 0$ ) e em (b) sistema com desordem energética caracterizada por  $\sigma = 0, 1eV$ .

Podemos ver, por meio dos valores da tabela 3.2, que  $\delta = 4$  fornece um erro relativo de no máximo 5,3%, e isto garante a proximidade dos pontos e consequentemente, a acuracidade das simulações utilizando  $N_t = 10^6$ . Destacamos ainda, que os três pontos ficam inseridos na barra de erros, e dessa forma usar  $\delta = 4$  constitui, a princípio, um limite superior, para o caso dos resultados da figura 3.7, para a incerteza nas simulações. Com

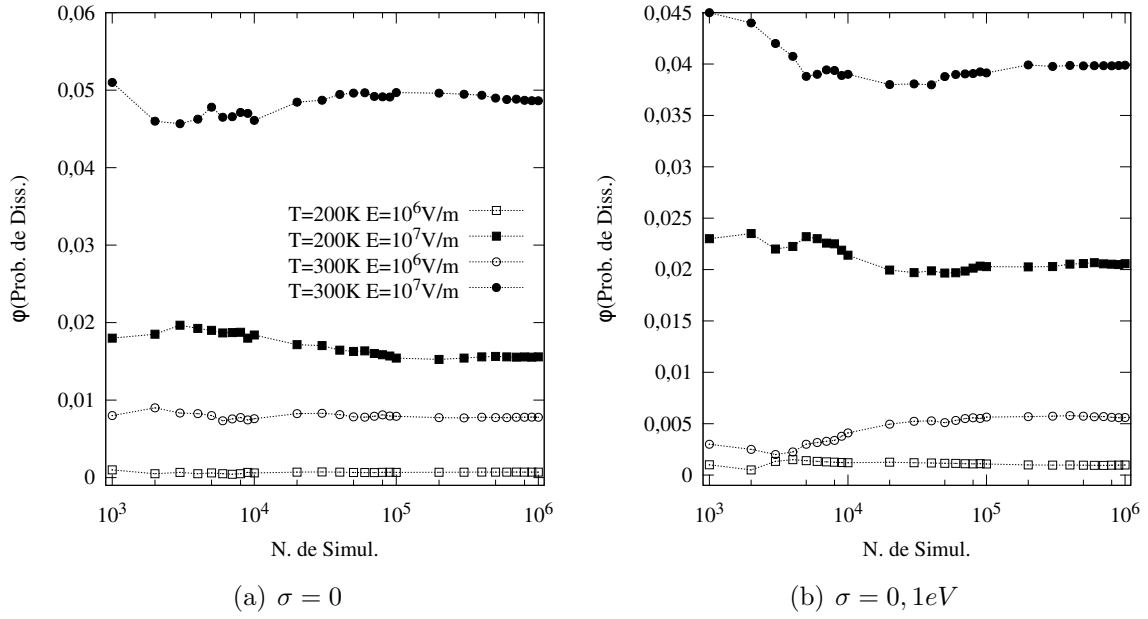


Figura 3.6: Teste de convergência dos resultados para o caso tridimensional (3D). Em (a) temos o caso sem desordem energética ( $\sigma = 0$ ) e em (b) sistema com desordem energética caracterizada por  $\sigma = 0, 1eV$ .

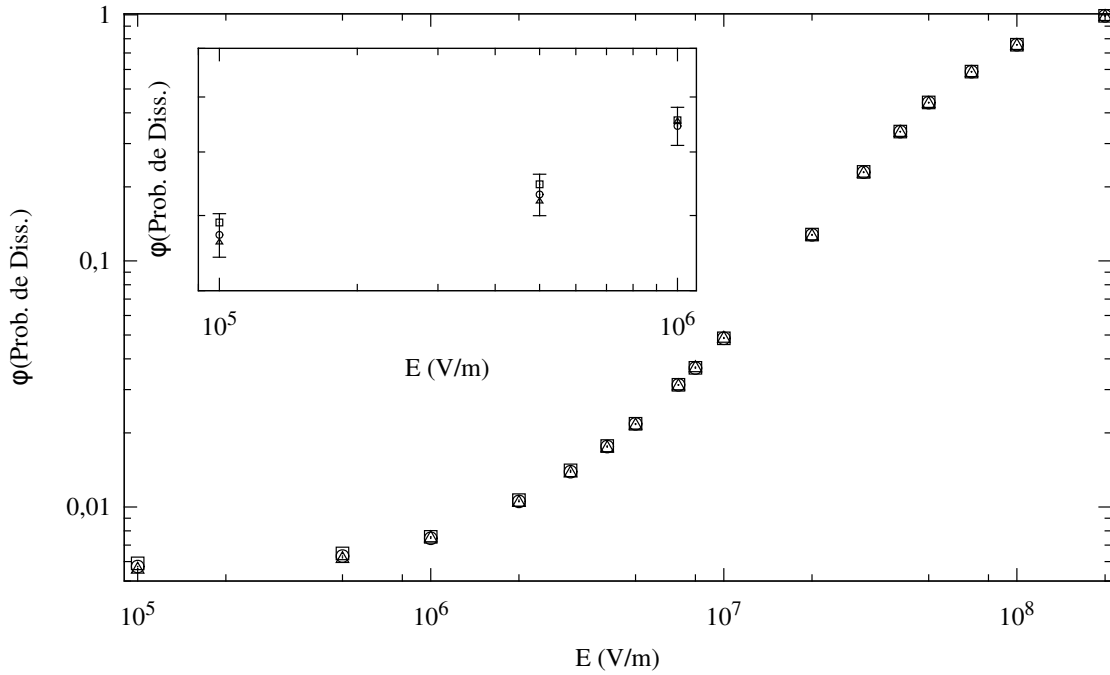


Figura 3.7: Três sequências de simulações de  $\phi$  (com os mesmos parâmetros) em função da intensidade  $E$  do campo externo aplicado (3D). *Inset*: os mesmos resultados na faixa  $1,0 \times 10^5 \text{ V/m} \leq E \leq 1,0 \times 10^6 \text{ V/m}$ . A barra de erro foi calculada por meio da equação (3.3) com  $\delta = 4$  para o ponto intermediário. Podemos observar que os pontos dos três testes ficam dentro da barra de erro, e conforme o campo aumenta (devido o aumento de  $N_d$ ) os pontos passam a se sobreporem mais.  $N_t = 10^6$  e  $\sigma = 0$ .

a tabela 3.2 podemos ver também que os resultados se tornam mais precisos conforme



$E/(V/m)$	$N_d$	$\varphi$	$\Delta\varphi$	$\Delta\varphi/\varphi(\%)$
$1,0 \times 10^5$	5725	0,005725	0,00030179	5,27
$5,0 \times 10^5$	6315	0,006315	0,00031686	5,02
$1,0 \times 10^6$	7457	0,007457	0,00034413	4,61
$2,0 \times 10^6$	10538	0,010538	0,00040845	3,88
$3,0 \times 10^6$	13911	0,013911	0,00046849	3,37
$4,0 \times 10^6$	17599	0,017599	0,00052595	2,99
$5,0 \times 10^6$	21763	0,021763	0,00058364	2,68
$7,0 \times 10^6$	31355	0,031355	0,00069710	2,22
$8,0 \times 10^6$	36699	0,036699	0,00075209	2,05
$1,0 \times 10^7$	48490	0,048490	0,00085920	1,77
$2,0 \times 10^7$	127700	0,127700	0,00133502	1,05
$3,0 \times 10^7$	229390	0,229390	0,00168176	0,73
$4,0 \times 10^7$	335374	0,335374	0,00188848	0,56
$5,0 \times 10^7$	439656	0,439656	0,00198538	0,45
$7,0 \times 10^7$	587569	0,587569	0,00196909	0,34
$1,0 \times 10^8$	756471	0,756471	0,00171685	0,23
$2,0 \times 10^8$	991047	0,991047	0,00037678	0,04

Tabela 3.2: Incertezas ( $\Delta\varphi$ ) e erro relativo percentual ( $\Delta\varphi/\varphi$ ) utilizando os dados apresentados figura 3.7 para os pontos intermediários.  $N_d$  é o número de eventos de dissociação.  $\Delta\varphi$  foi obtida da equação (3.3), com  $\delta = 4$ , e utilizada para as barras de erros no *inset* da figura 3.7.  $N_t = 10^6$  e  $\sigma = 0$ .

cresce o número de eventos de dissociação  $N_d$ . Isto pode ser interessante do ponto de vista do tempo computacional, pois podemos ver que com  $N_d$  grande é possível diminuir  $N_t$ , garantindo ainda a precisão do resultado obtido.

Com os resultados da figura 3.7 e tabela 3.2 concluímos que é possível utilizar a equação (3.3) com  $\delta = 4$  (ou até menor conforme  $N_d$  e/ou  $N_t$  aumentam) para a estimativa do erro em nossas simulações, e ainda, garante-se um erro  $\leq 5\%$  nos testes (conforme  $N_d$  e/ou  $N_t$  aumentam também).

### 3.3 Distância para Dissociação

Apesar de se poder interpretar a distância  $R$ , para que um par de cargas seja considerado como separado, como um parâmetro arbitrário do modelo, também é interessante analisar se  $\varphi$  converge para algum valor independente dessa distância  $R$ . Em um trabalho anterior [6], os autores utilizam  $R = 100a$  que representa 5 vezes o raio de Onsager (equação (2.19)) com temperatura de  $300,0K$ .

Na figura 3.8 temos a probabilidade de dissociação em função de  $R$  para o caso unidimensional. Observa-se a influência do campo elétrico externo, principalmente quando o mesmo se torna mais intenso. Isto ocorre porque campos intensos arrastam as partículas

com mais força no sentido da dissociação. Após o máximo da curva de energia potencial (ver figura 2.2), saltos que diminuem a distância entre as cargas (na direção do campo) tornam-se mais difíceis conforme a intensidade do campo aumenta. Acontece que, após o máximo da energia potencial, a energia potencial passa a ser apenas (aproximadamente) a energia de interação com o campo elétrico externo<sup>1</sup>. Por exemplo, se considerarmos um salto do sítio  $i$  para o sítio  $i - 1$ , ambos na direção do campo elétrico externo e na região após o máximo da energia potencial, teremos

$$\Delta U_{i,i-1} \approx qaE, \quad (3.4)$$

ou seja, a diferença de energia aumenta com a intensidade do campo externo, diminuindo a taxa de *hopping* e consequentemente dificultando o salto, no sentido do campo.

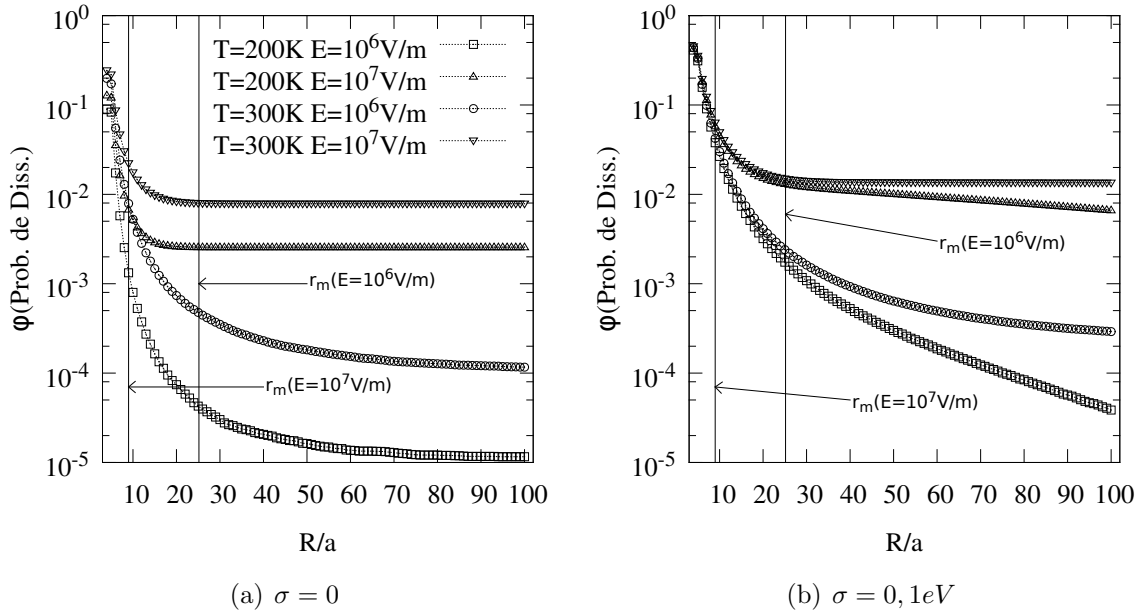


Figura 3.8: Teste de convergência da probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da distância para dissociação  $R$  (caso 1D). Em (a) sistema sem desordem energética ( $\sigma = 0$ ) e em (b) sistema com desordem energética caracterizada por  $\sigma = 0, 1eV$ . Marcamos também o ponto de máximo da energia potencial  $r_m$  (equação (2.2)) para comparar com as distâncias envolvidas.

Destacamos ainda a influência da desordem energética quando comparamos as figuras 3.8(a) e 3.8(b). O caso com desordem com campo externo de  $10^6 V/m$  se apresenta mais instável quanto a definição de recombinação ou dissociação, principalmente para a temperatura mais baixa testada de  $200K$ . Voltaremos a tocar neste aspecto da influência da desordem com mais detalhes no capítulo 4. Apesar disso, na posição  $R = 100a$  (que representa uma distância de  $80nm$ ) a energia de interação entre as cargas é  $1/5$  da energia térmica em temperatura ambiente. Dessa forma, devido a esta fraca interação entre as

<sup>1</sup>Isto é consequência da energia de interação coulombiana ser proporcional ao inverso da distância entre as cargas.

cargas,  $R = 100a$  constitui um bom parâmetro para a definir o evento de dissociação, mesmo para o caso com campo externo menos intenso.

Os casos em duas e três dimensões são apresentados nas figuras 3.9 e 3.10, respectivamente. Podemos observar que os problemas do caso unidimensional não aparecem nestes outros casos, e que em  $R = 100a$  a probabilidade  $\varphi$  já convergiu. Em geral, para sistemas com campo elétrico externo mais intenso  $\varphi$  já converge para valores de  $R$  ainda menores.

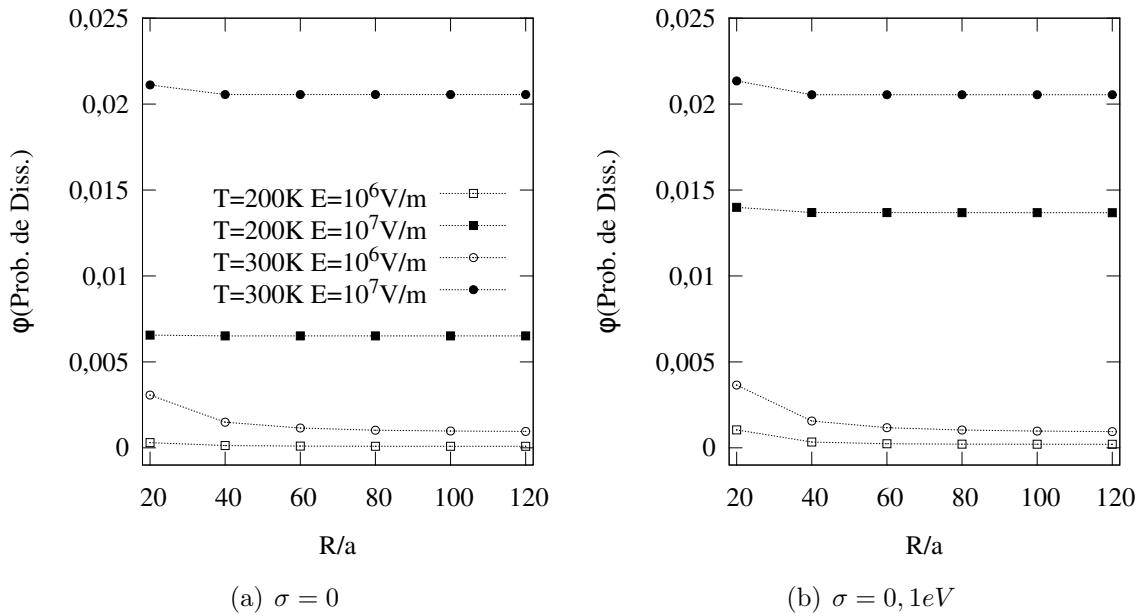


Figura 3.9: Teste de convergência da probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da distância para dissociação  $R$  (caso 2D). Em (a) sistema sem desordem energética ( $\sigma = 0$ ) e em (b) sistema com desordem energética caracterizada por  $\sigma = 0, 1eV$ .

### 3.4 Comparação entre possibilidades de saltos

Com respeito ao transporte de portadores de carga por meio de estados localizados (que chamamos de sítios) em sistemas desordenados sabe-se que os saltos podem ser entre vizinhos mais próximos (do inglês *nearest neighbors* - **NN**) ou entre vizinhos de distâncias variadas (do inglês *variable-range hopping* - **VRH**). A predominância de um dos dois regimes é determinada pelo balanço da escala de energias dos sítios com a energia térmica do sistema [1]. Enquanto a dispersão de energias não for comparável com a energia térmica, então, devido ao termo de tunelamento da taxa de *hopping* (equação (1.2)), os saltos predominantes são entre primeiros vizinhos. Caso a situação seja diferente, ou seja, dispersão de energia dos sítios for comparável ou maior do que a energia térmica, então os saltos para sítios mais distantes passam a ser importantes, pois as diferenças de energia entre sítios serão relevantes na taxa de *hopping* (quer dizer que um sítio mais próximo nem

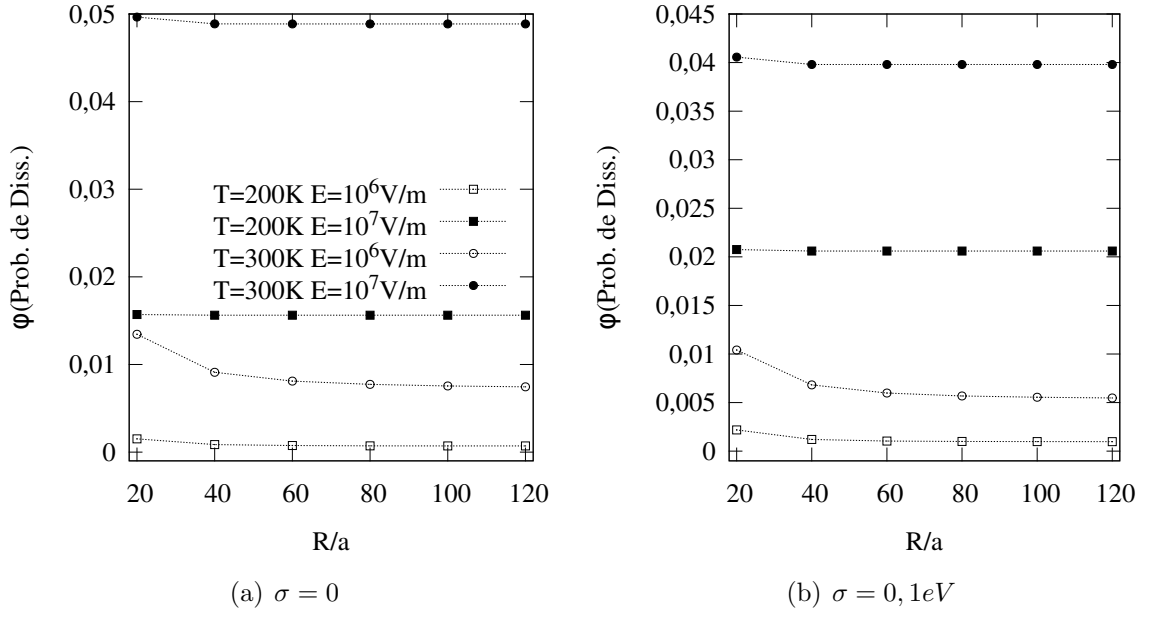


Figura 3.10: Teste de convergência da probabilidade de dissociação  $\phi$  em função da distância para dissociação  $R$  (caso 3D). Em (a) sistema sem desordem energética ( $\sigma = 0$ ) e em (b) sistema com desordem energética caracterizada por  $\sigma = 0, 1\text{eV}$ .

sempre será a “melhor escolha” pois a diferença de energia pode ser muito grande nesse caso, favorecendo o salto para um sítio mais distante com diferença de energia menor).

Para conhecer a influência do *hopping* para sítios mais distantes no processo de separação do par de cargas, realizamos simulações considerando possibilidade de saltos em um cubo de  $7 \times 7 \times 7$  sítios (com o sítio de partida no centro) que vamos chamar de VRH. Esta análise é comparada com o processo considerando apenas um cubo de  $3 \times 3 \times 3$  sítios (figura 3.1(a)), isto é, apenas saltos para os vizinhos mais próximos, que vamos chamar de NN. Os resultados destes dois regimes são apresentados na figura 3.11, onde variamos o campo elétrico externo.

Podemos ver pelo gráfico da figura 3.11 que levar em conta saltos com distâncias maiores não modifica significativamente o resultado da simulação em três dimensões (3D). Mesmo para o caso com desordem energética ( $\sigma = 0, 1\text{eV}$ ) não há diferença notável (neste caso  $\sigma \approx 4k_B T$  para  $T = 300, 0\text{K}$ ). Dessa forma, consideramos de maneira geral apenas o regime NN (cubo  $3 \times 3 \times 3$  sítios) em nossas simulações, se utilizarmos o VRH (cubo  $7 \times 7 \times 7$  sítios) isto será mencionado.

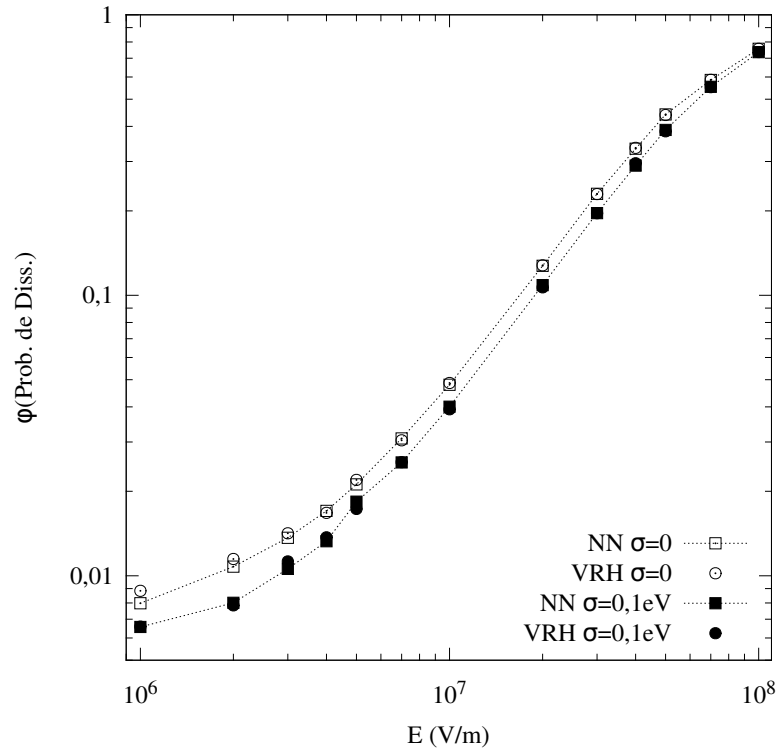


Figura 3.11: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função do campo elétrico externo  $E$ . Comparação entre os regimes VRH e NN. Para NN consideramos salto possíveis apenas para um cubo de  $3 \times 3 \times 3$  sítios, e para VRH o cubo é constituído por  $7 \times 7 \times 7$  sítios, com o sítio de partida no centro. Utilizamos  $R = 50a$  porque, como vimos na seção 3.3, os resultados no caso 3D convergem com  $R$ s menores e assim reduz-se o tempo dos testes.

### 3.5 Comparação com Modelos Analíticos: influência da dimensionalidade

Quando comparamos os resultados numéricos obtidos para a probabilidade de dissociação, no caso em que  $\sigma = 0$  (sem desordem), com o resultado fornecido pelo modelo de Onsager (equação (2.12)), podemos observar na figura 3.12 que os resultados da simulação ficam acima do modelo analítico. Isto ocorre principalmente para campos externos menores do que ( $10^8 \text{V/m}$ ). Este fato já foi observado em outros trabalhos de simulação [6, 14].

Peumans e Forrest [14] realizaram um teste para comparação da simulação com a teoria de Onsager. Para isso utilizaram um parâmetro de rede igual a  $1\text{\AA}$ , que representa uma distância uma ordem de grandeza menor do que o espaçamento entre os estados localizados de transporte do sistema (LUMO (HOMO) de uma molécula ou segmentos conjugados de polímero para elétrons (buracos)) que é considerado da ordem de  $1\text{nm}$  [14, 56]. Os autores fizeram isto para tornar o modelo discreto de simulação mais consistente com a teoria analítica (no contínuo). O resultado obtido está reproduzido na figura

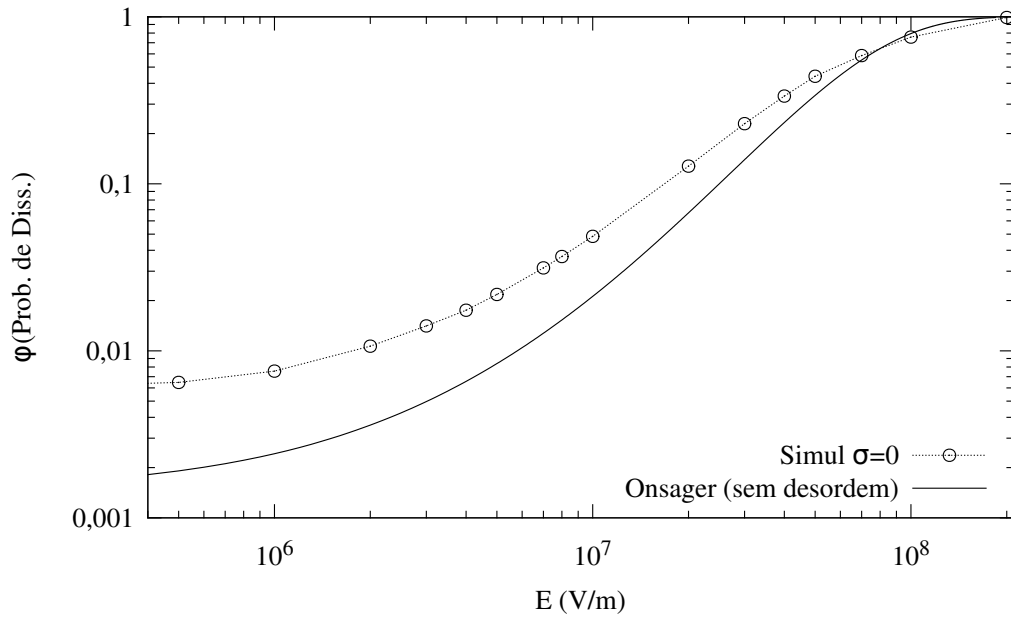


Figura 3.12: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da intensidade do campo elétrico externo  $E$ . Comparação entre a simulação em 3 dimensões (3D) e o resultado de Onsager (equação (2.12) com  $r_o = 3a$  e  $\theta = 0$ ).

3.13. Como é possível observar, mesmo diminuindo o parâmetro de rede, os resultados da simulação ficam acima do resultado de Onsager para campos externos baixos. Os autores argumentaram que isto é devido a amostra computacional finita. Não foram realizados testes modelando também a desordem posicional dos sistemas orgânicos.

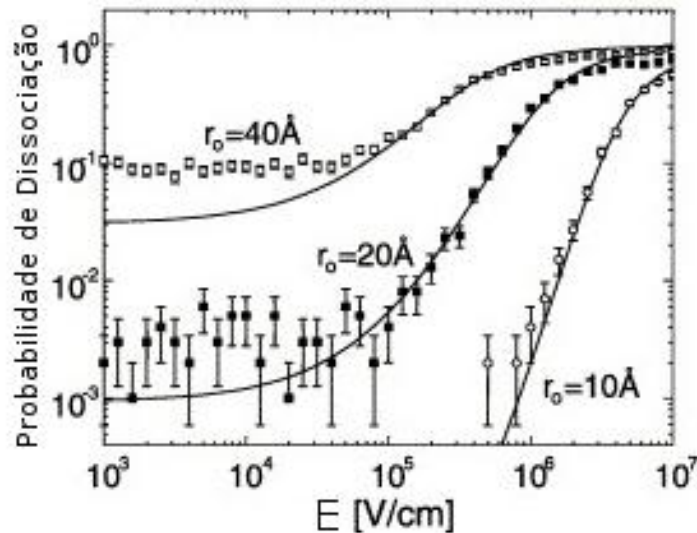


Figura 3.13: Probabilidade de dissociação em função da intensidade do campo externo aplicado e diferentes distâncias de termalização iniciais  $r_o$ . As linhas contínuas representam os resultados do modelo de Onsager (equação (2.12)) com os respectivos valores de  $r_o$ . Os parâmetros usados foram:  $a = 1\text{\AA}$ ,  $T = 300K$ ,  $\varepsilon = 4$  e  $N_t = 1000$ . Figura adaptada da ref. [14]

Nós propomos uma explicação qualitativa para esta divergência entre a teoria de Onsager e as simulações de Monte Carlo. Para isso vamos nos servir das ilustrações presentes na figura 3.14. Na figura está representado um esquema em 2D das possibilidades de movimento da partícula que passa por um evento de recombinação. Podemos observar, por meio da figura 3.14(a), que no caso contínuo (teoria analítica de Onsager) as possibilidades de caminhar em direção a recombinação são definidas por todas direções no espaço. Entretanto, no modelo discreto (simulação computacional), figura 3.14(b), as possibilidades de caminhar na direção da recombinação são menores, isto é, existem menos caminhos que unem a carga que se movimenta com a carga positiva fixa. Isto pode explicar qualitativamente as discrepâncias apresentadas nas figuras 3.12 e 3.13 para campos externos menos intensos. Assim, a simulação computacional de Monte Carlo, que é um modelo discreto, apresentará de maneira geral uma probabilidade de recombinação menor do que o modelo de Onsager. Isto garante uma probabilidade de dissociação maior para o modelo discreto quando comparado com o modelo contínuo.

Quando o campo elétrico externo é muito intenso, o processo passa a ser completamente dominado por este campo, e assim o processo de difusão da partícula segue o *viés* imposto pelo campo. Com isso, as diferenças entre contínuo e discreto desaparecem.

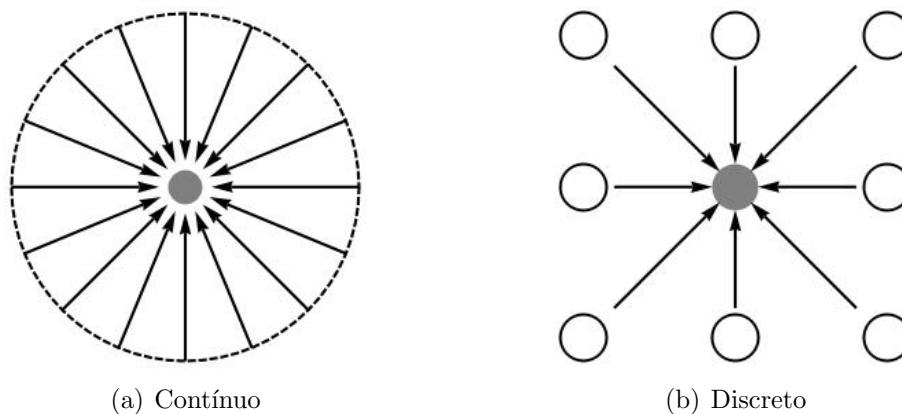


Figura 3.14: Esquema em 2D das possibilidades de movimento de uma partícula, para o processo de recombinação, nos casos contínuo (a) e discreto (b). A figura ajuda a entender as divergências entre os modelos analítico (contínuo) e discreto (simulação computacional) para campo externo aplicado menor do que  $10^8 V/m$ . As setas indicam os possíveis caminhos a favor da recombinação. No caso contínuo as setas fornecem apenas uma ideia, porque os caminhos do círculo até o ponto de recombinação são infinitos.

## O Papel da Desordem Energética

O principal foco dado a este trabalho foi o de investigar o papel da desordem energética, existente nos semicondutores orgânicos, sobre o processo de dissociação/separação de pares elétron-buraco geminados. Primeiramente vamos fazer uma revisão dos resultados já existentes na literatura. Analisaremos os resultados e os argumentos utilizados para explicar a influência da desordem. Após essa revisão, iremos apresentar os nossos resultados. As análises que fizemos para explicá-los são discutidas no capítulo 5.

### 4.1 A influência da desordem energética no processo de dissociação segundo os trabalhos reportados na literatura

A primeira investigação deste fenômeno em sistemas desordenados orgânicos se deu, pelo que pudemos constatar na literatura, em 1995, no trabalho de Albrecht e Bäessler [6]. Esse trabalho foi feito por meio de simulações computacionais utilizando o método de Monte Carlo em 3D, da mesma forma como descrevemos no capítulo 3, porém os autores utilizaram  $N_t = 2000$  apenas. O objetivo do trabalho era determinar a influência da desordem energética no processo de dissociação. Mais especificamente, os autores determinaram como as dependências da probabilidade de dissociação com o campo elétrico externo e com a temperatura, são afetadas pela presença da desordem energética. Eles encontraram que a desordem energética em materiais orgânicos favorece o processo de dissociação. As evidências disso foram a comparação com a teoria de Onsager, que corresponderia ao caso ordenado, e o resultado da variação do parâmetro de desordem  $\sigma$ . Estes resultados são apresentados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Na figura 4.1 temos a variação de  $\varphi$  com a intensidade do campo elétrico externo.



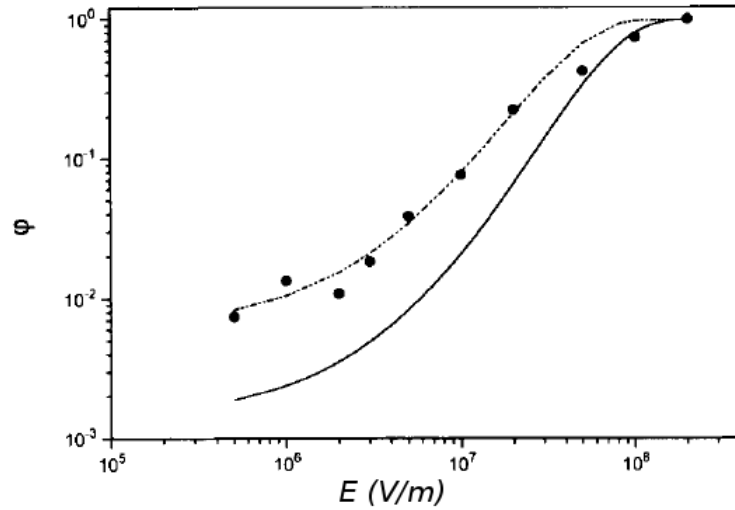


Figura 4.1: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da intensidade  $E$  do campo elétrico externo aplicado. Os círculos preenchidos são resultados de simulações computacionais com os seguintes parâmetros:  $r_o = 24\text{\AA}$ ,  $T = 300K$ ,  $\varepsilon = 3,55$  e  $\sigma = 0,1eV$ . As linhas tracejada e cheia são previsões da teoria de Onsager para  $r_o = 31\text{\AA}$  e  $r_o = 24\text{\AA}$ , respectivamente. Os resultados foram obtidos considerando a posição inicial das cargas como aquela demonstrada na figura 3.3(b). Figura adaptada da ref. [6].

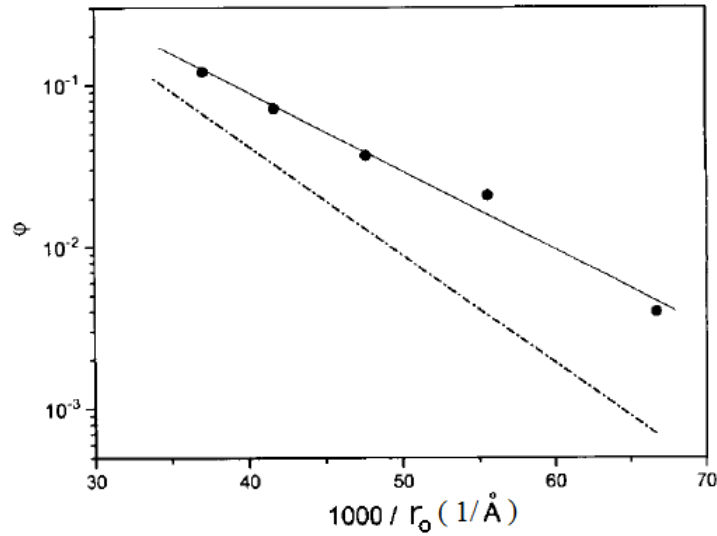


Figura 4.2: Probabilidade de dissociação versus  $1/r_o$ , onde  $r_o$  é a distância inicial entre as cargas. Os círculos preenchidos são resultados de simulações computacionais com os seguintes parâmetros:  $T = 350K$ ,  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$ ,  $\varepsilon = 3,55$  e  $\sigma = 0,1eV$ . A linha tracejada é a previsão da teoria de Onsager para o mesmo conjunto de parâmetros, enquanto a linha cheia é apenas uma guia que acompanha os pontos obtidos da simulação. Figura adaptada da ref. [6].

Os autores fazem uma comparação com o resultado de Onsager. Para que o resultado analítico seja da mesma ordem que o resultado numérico, é necessário utilizar um valor diferente para o parâmetro  $r_o$ . Da mesma forma, a variação da distância inicial entre as cargas, apresentada na figura 4.2, demonstra que o sistema desordenado fornece uma

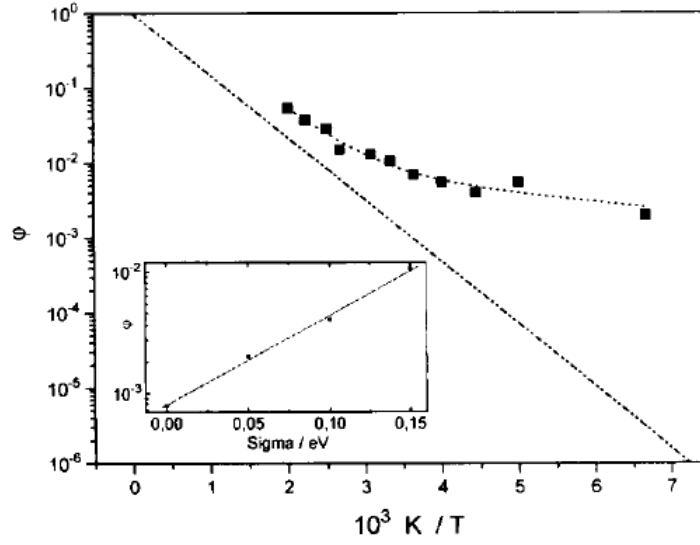


Figura 4.3: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  versus  $1/T$ . Os quadrados preenchidos são resultados de simulações computacionais (a linha pontilhada que os segue é apenas uma guia para os olhos) com os seguintes parâmetros:  $r_o = 24\text{\AA}$ ,  $E = 10^6\text{V/m}$  e  $\varepsilon = 3,55$  e  $\sigma = 0,1\text{eV}$ . A linha tracejada tracejada é a previsão da teoria de Onsager para o mesmo conjunto de parâmetros. O resultado de Onsager apresenta um comportamento do tipo Arrhenius (equação (4.1)), enquanto o caso desordenado torna-se independente de  $T$  a partir de um certo ponto. *Inset*: Variação de  $\varphi$  com o parâmetro de desordem  $\sigma$  a temperatura de  $250\text{K}$ . O dado para  $\sigma = 0$  é o resultado analítico obtido da teoria de Onsager. Figura adaptada da ref. [6].

probabilidade de dissociação maior.

Quando a escala de energia de interação com o campo elétrico é pequena comparada com a energia térmica, isto é, no limite em que  $E \rightarrow 0$ , a teoria de Onsager (expressão (2.12)) fornece para  $\varphi$

$$\varphi = \exp\left(-\frac{U_a}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \varphi = \exp\left(-\frac{r_c}{r_o}\right), \quad (4.1)$$

onde

$$U_a = \frac{q^2}{4\pi\kappa\varepsilon_o r_o} \quad (4.2)$$

e  $r_c$  é o raio de Onsager (expressão (2.19)). Com isso, a separação de cargas passa a ser um processo puramente limitado por ativação térmica, com energia de ativação  $U_a$  e probabilidade de ocorrência dada pela equação (4.1) que é uma lei de Arrhenius<sup>1</sup>. Com a intenção de verificar esta previsão os autores (ref. [6]) obtiveram o resultado apresentado na figura 4.3 para a variação de  $\varphi$  com a temperatura. Eles demonstraram que o processo de dissociação para o sistema desordenado torna-se independente da temperatura quando a mesma é baixa. Isto representa um desvio do comportamento tipo Arrhenius de ativação

<sup>1</sup> $\ln \varphi \propto -1/T$ .

térmica, como é previsto pela teoria de Onsager.

O resultado apresentado na figura 4.3 foi verificado experimentalmente por medidas de fotocorrente em sistemas poliméricos no trabalho de Barth e coautores [7]. Eles encontraram que a eficiência do processo de fotogeração de portadores de carga, nos sistemas desordenados estudados, passava de um regime dependente da temperatura (processo de ativação térmica em temperaturas mais elevadas) para um valor saturado independente da temperatura (a temperaturas mais baixas). A figura 4.4 demonstra os resultados obtidos pelos autores para dois sistemas diferentes. De maneira geral, o fenômeno estudado pelos autores em [7] constitui a realização experimental do trabalho de simulação da ref. [6]. Isto é verdade pois a característica comum do fenômeno estudado é o processo de *hopping* (assistido termicamente) de portadores de carga, que são gerados por excitação ótica ou térmica, estando submetidos às interações coulombiana e com o um campo elétrico externo, e ainda, na presença da desordem energética.

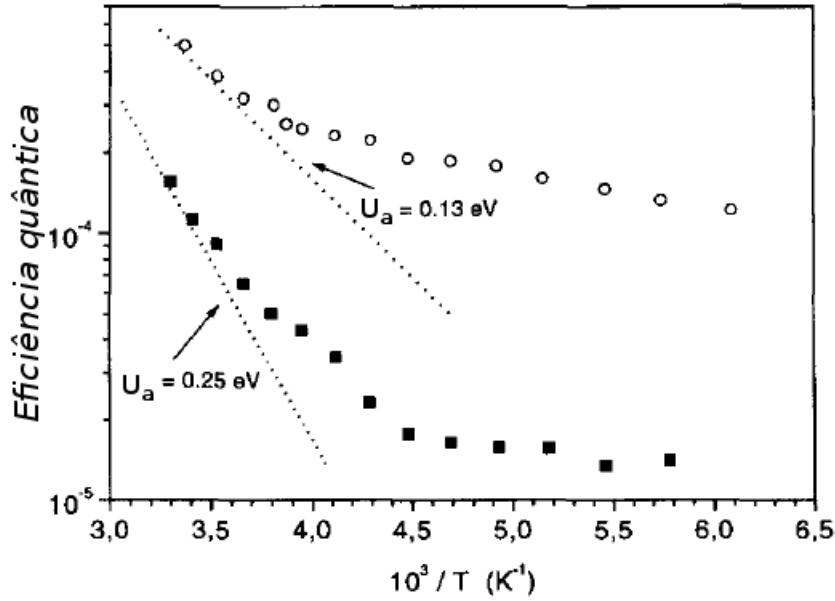


Figura 4.4: Resultados experimentais para a eficiência do processo de fotogeração em função do inverso da temperatura. A saturação para um regime independente de ativação térmica é evidente. As linhas pontilhadas demonstram o comportamento dos sistemas para temperaturas mais elevada, sendo que as inclinações fornecem as respectivas energias de ativação térmica. Círculos: filme do polímero conjugado poly(methylimino-1,4-phenylene-1-phenyl-1,2-ethenylene-1,4-phenylene)(DP-PAV/PPV-Copolymer). Quadrados: filme do polímero conjugado poly(oxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-2,5-dioctyl-oxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene -1,4-phenylene)(PPV-ether). Parâmetros:  $E = 3,3 \times 10^5 V/cm$  e o comprimento de onda da radiação utilizada  $\lambda = 365nm$ . Figura adaptada da ref. [7].

Agora no *inset* da figura 4.3 constam os resultados para a variação do parâmetro de desordem  $\sigma$ , sendo que o dado para o sistema sem desordem foi obtido por meio da teoria de Onsager (expressão (2.12)). Podemos ver que, aumentando o valor de  $\sigma$ , a probabilidade de dissociação aumenta. Os autores destacaram que formalmente esta

influência positiva da desordem energética pode ser atribuída a redução efetiva da razão  $r_c/r_o$  (ver expressão (4.1)), e isto implica na redução da energia de ativação efetiva  $U_a^{ef}$  no processo de separação no caso do sistema desordenado. Assim, no caso desordenado, pode-se substituir a expressão (4.1) por

$$\varphi = \exp\left(-\frac{U_a^{ef}}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \varphi = \exp\left[-\left(\frac{r_c}{r_o}\right)^{ef}\right], \quad (4.3)$$

onde a energia  $U_a^{ef}$  não é uma energia de ativação fixa, mas varia com o valor de  $\sigma$ . Expressar a probabilidade de dissociação  $\varphi$  por meio da equação (4.3) é apenas uma forma de justificar a variação de  $\varphi$  com  $\sigma$ , simplificando os efeitos da desordem simplesmente por uma variação em  $U_a$ . Com isso, uma maneira direta de se obter  $(r_c/r_o)^{ef}$  ou  $U_a^{ef}$  consiste em utilizar os resultados para  $\varphi$  obtidos da simulação, de forma que

$$(r_c/r_o)^{ef} = -\ln \varphi \quad . \quad (4.4)$$

Uma maneira alternativa de se obter  $(r_c/r_o)^{ef}$ , ou  $U_a^{ef}$ , consiste no método experimental normalmente utilizado. Mede-se a produção de fotocorrente em um certo intervalo de temperatura, e obtém-se a energia de ativação  $U_a$  por meio da tangente de um gráfico do tipo Arrhenius ( $\log \varphi$  vs.  $1/T$ ). Esta análise foi feita pelos autores da referência [6] por meio dos dados na figura 4.3 (representados por quadrados preenchidos), que não seguem a lei de Arrhenius. Porém,  $U_a$  é obtida por meio da tangente em cada ponto da curva como na lei de Arrhenius. Os resultados desta última análise descrita, juntamente com os resultados obtidos por meio da expressão (4.4) são apresentados na figura 4.5. Podemos ver que há uma saturação no valor de  $(r_c/r_o)^{ef}$  (que implica em uma saturação de  $U_a^{ef}$ ) conforme aumenta-se a razão  $r_c/r_o$  independente se está sendo variado o valor de  $r_o$  (representado na figura por cruzeiros) ou a temperatura, isto é,  $r_c$  (representado na figura por círculos). O resultado que se esperaria para um processo que obedecesse a lei de Arrhenius é representado pela linha tracejada, que demonstra a necessidade de diferentes  $U_a$  conforme o valor de  $r_c/r_o$ . A linha cheia é o resultado obtido por meio da tangente do gráfico  $\log \varphi$  vs.  $1/T$  como o da figura 4.3. Podemos ver que a saturação ocorre e tende para um valor ainda mais abaixo daquele previsto pela equação (4.4).

A explicação dada por Albrecht e Bäessler [6] para os resultados descritos acima assume a existência de um nível de energia especial dentro da DOS característica destes sistemas, chamado de energia de transporte<sup>2</sup> ( $\epsilon_t$ ), que é responsável pelo aumento na probabilidade de dissociação quando a desordem energética aumenta. O valor de  $\epsilon_t$  utilizado pelos

<sup>2</sup>O conceito de energia de transporte é um conceito geral que não está diretamente relacionado com o processo de dissociação, é na realidade uma característica do movimento de partículas que se deslocam por meio do processo de *hopping* dentro de um sistema desordenado descrito por uma dada densidade de estados. Para uma discussão detalhada sobre este assunto veja o apêndice B onde citamos diversas referências para o leitor que tiver maior interesse.

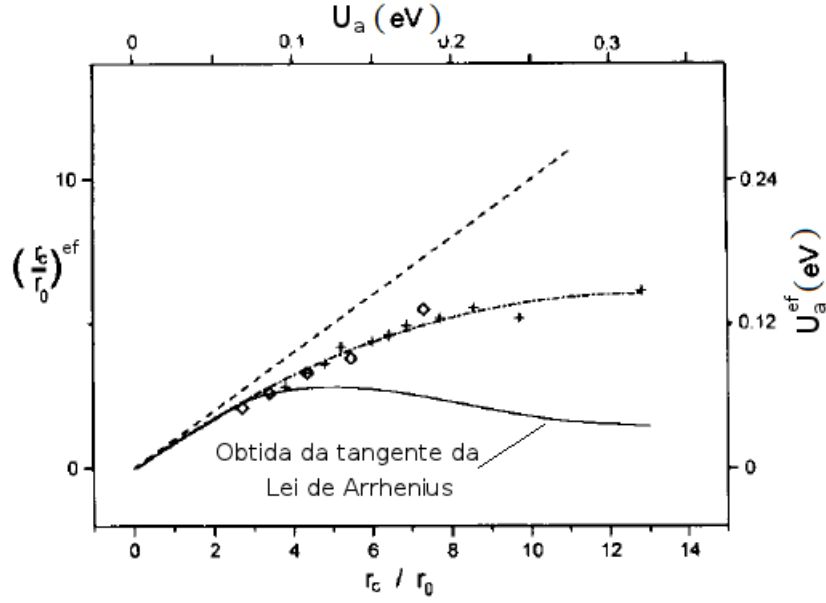


Figura 4.5: Resultados para  $(r_c/r_o)^{ef}$  obtidos dos dados de simulação por meio da expressão (4.4) em função do parâmetro  $r_c/r_o$  para  $\sigma = 0,1\text{eV}$ . Círculos e cruzes representam os dados obtidos por meio da variação da temperatura e da distância inicial  $r_o$ , respectivamente. A curva cheia representa  $(r_c/r_o)^{ef}$  obtido pela tangente do gráfico tipo Arrhenius para  $\varphi(T)$ . A linha tracejada representa o resultado esperado para um comportamento do tipo lei de Arrhenius, ou seja, processo puramente por ativação térmica. Figura adaptada da ref. [6].

autores é dado por (ver expressão (B.3))

$$\epsilon_t = -\frac{5}{9} \frac{\sigma^2}{k_B T}. \quad (4.5)$$

Dessa forma, eles argumentaram que um elétron submetido a influência da atração coulombiana devido a sua carga geminada, para dissociar, não necessita atingir uma energia térmica igual a energia do potencial de interação. Ao invés disso, uma energia térmica cada vez menor (em média) (conforme a desordem energética aumenta) já é suficiente para o processo de dissociação, pois não é necessário que o elétron seja ativado até o centro da DOS, uma vez que o nível de transporte fica abaixo deste centro. Este argumento é ilustrado na figura 4.6. Como pode ser visto nesta figura, durante o seu passeio pelos estados localizados, a carga recebe o auxílio da desordem não necessitando, em média, atingir a energia de interação coulombiana (curva superior), ao invés disso, pode caminhar por energias mais baixas (curva do meio) em torno da energia de transporte (sobreposta a energia de interação coulombiana). Durante o processo a carga também não tem tempo suficiente de atingir a energia de equilíbrio<sup>3</sup>  $\langle \epsilon_\infty \rangle$  (curva inferior).

Ainda sobre o fato da ausência de ativação térmica para o processo de dissociação apresentado na figuras 4.3 e 4.4, a explicação dada pelos autores na referência [7] está

<sup>3</sup>Veja o apêndice B expressão (B.1)

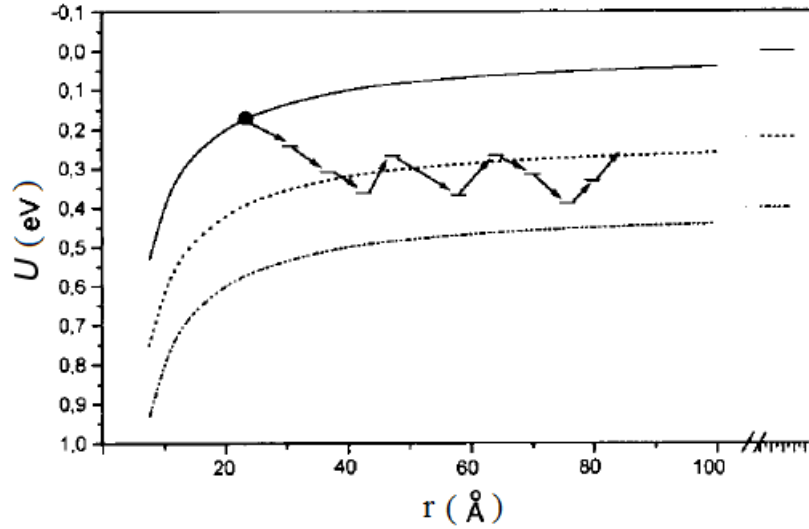


Figura 4.6: Representação qualitativa da movimentação por *hopping* na região de interação coulombiana (curva superior). A partícula movimenta-se em torno da energia de transporte  $\epsilon_t$  (curva do meio). Durante o processo de dissociação a partícula não tem tempo de relaxar até a energia de equilíbrio  $\langle \epsilon_\infty \rangle$  (curva inferior). Figura adaptada da ref. [6].

ilustrada na figura 4.7. Essa explicação baseia-se nas ideias de Albrecht e Bäessler [6] sobre a energia de transporte e é uma tentativa de reforçar o argumento descrito acima que está baseado na expressão 4.5. Inicialmente o processo de fotogeração origina um par de cargas geminadas (ligadas pela interação coulombiana) em uma posição aleatória dentro da distribuição de estados possíveis. Quando a temperatura é alta o processo é governado por *hopping* com uma energia de transporte média próxima ao centro da DOS, e nesse caso a densidade de estados próximos em energia é grande. Isto torna os efeitos da desordem sem importância quando comparados ao efeito da temperatura. Com a temperatura alta a chance da partícula atingir estados com energia mais elevada aumenta, fazendo com que o processo por ativação térmica seja importante. Porém, para temperaturas mais baixas, dois efeitos garantem que a probabilidade de dissociação não possa ser descrita simplesmente por argumentos baseados na ativação térmica. Em primeiro lugar, a relaxação dentro da DOS é mais lenta e não ocorre (em média) antes da carga ultrapassar a região de influência do potencial coulombiano. Em segundo lugar, a energia de transporte para a qual a carga deve ser ativada termicamente, tal que, seja possível um salto para um novo sítio, decresce com a diminuição da temperatura. Dessa forma, pouca, ou em último caso nenhuma, energia térmica é necessária para o processo de separação do par.

Outros relatos dos efeitos positivos da desordem energética para o processo de dissociação foram os trabalhos de Offermans e coautores [15, 56] (experimentos e simulações) e também o trabalho de Peumans e Forrest [14]. Todos estes estudos investigaram a dissociação em junções de sistemas doadores-aceitadores de elétrons. Em geral, a conclusão

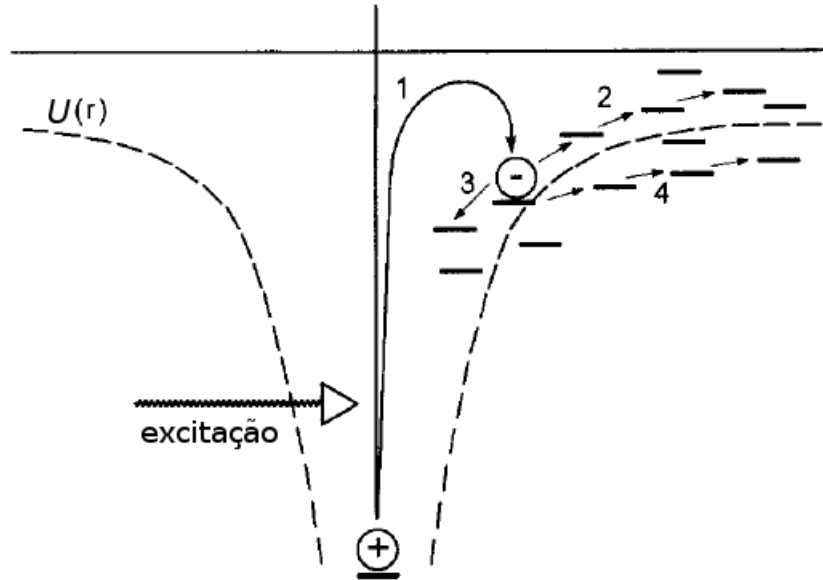


Figura 4.7: Esquema para a dissociação de um par elétron-buraco geminado em um sistema desordenado. 1 → Processo de fotogeração. 2 → Possível rota para dissociação quando a temperatura é elevada o suficiente para que o processo de separação seja dominado pela ativação térmica. 3 → Rota para a recombinação. 4 → Possível rota para a dissociação quando a temperatura é baixa. Nesse caso a dissociação pode ocorrer por estados menos energéticos facilitando o processo, e desviando das previsões feitas simplesmente considerando o processo por ativação térmica. Figura adaptada da ref. [7].

obtida foi de que a desordem auxilia o processo de separação de pares elétron-buraco geminados, e que o efeito é maior quando há uma diferença no grau de desordem nos sistemas das junções. Isto ocorre porque, no caso de junções, o processo de recombinação ocorre em uma interface, que é uma região mais limitada do que no caso da separação de cargas num sistema volumétrico (do inglês *bulk*) sem a separação doador-aceitador. Com isso, quando há essa diferença no grau de desordem, um dos portadores apresenta uma mobilidade menor (para o sistema com desordem maior), podendo ficar até mesmo armadilhado em alguma posição, e dessa forma, diminui a sua “disponibilidade” na interface para o processo de recombinação.

Porém, ficou evidenciado em outros trabalhos que nem sempre o aumento da desordem energética é favorável ao processo de dissociação. O trabalho de Gartstein e Conwell em 1996 [40], foi uma investigação da influência da desordem no mecanismo de injeção térmica de portadores de carga em um meio desordenado que segue uma distribuição de estados gaussiana. O estudo foi realizado por meio de simulações computacionais, e o processo simulado é totalmente análogo ao fenômeno de separação, e consequente geração, de cargas mencionado até agora. A modificação está no potencial coulombiano, que no caso da injeção térmica, é gerado pela carga imagem presente na região da qual a carga foi injetada. Na figura 4.8 apresentamos um dos resultados obtidos pelos autores. Podemos ver que o resultado para o sistema desordenado fornece uma eficiência que é inferior ao caso

ordenado, para aqueles valores de parâmetros testados. Um outro trabalho, também de simulação da injeção de portadores de carga de um metal para um sistema desordenado, também constatou este fato [57]. Porém, o sistema ordenado apresentou eficiência de injeção (análogo da probabilidade de dissociação) mais elevada quando o campo elétrico externo era menos intenso.

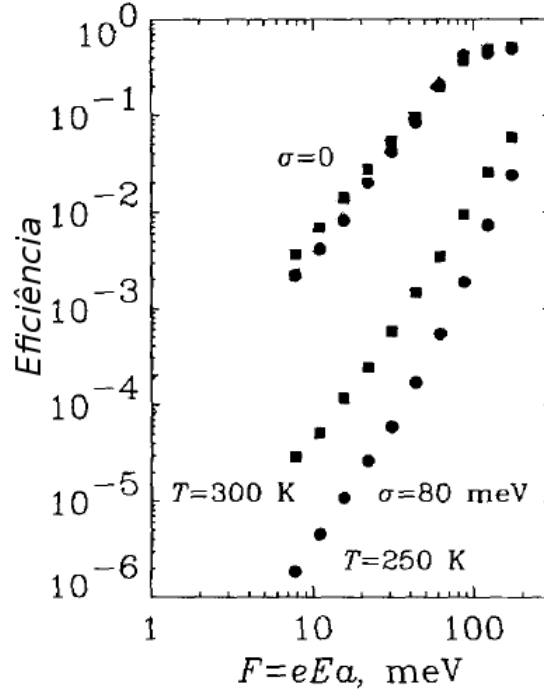


Figura 4.8: Eficiência da geração de portadores de carga em um mecanismo de injeção térmica. Simulações computacionais em 1D. Comparação entre casos ordenado e desordenado. A desordem no sistema é formada por uma distribuição gaussiana de energias de desvio  $\sigma$ . Figura adaptada da ref. [40].

Estes fatos foram posteriormente corroborados em 2008 pelo modelo de Rubel [41] descrito na seção 2.3. Como já mencionamos, a intenção dos autores foi de construir um modelo analítico que pudesse ser confrontado diretamente com os resultados de simulações para um sistema provido de desordens energética e posicional. De fato, como ficou demonstrado nos resultados apresentados na figura 4.1, para se fazer a comparação entre a simulação computacional de Monte Carlo e a teoria de Onsager é necessário utilizar uma distância inicial diferente para que os resultados analíticos coincidam com os da simulação. O destaque dado pelos autores para os resultados obtidos por meio do modelo da equação (2.24) é apresentado na figura 4.9. Fica evidenciado que a desordem energética pode também desfavorecer o processo de separação das cargas, principalmente quando um campo elétrico externo muito intenso é aplicado ao sistema. Na verdade, os autores salientam que conforme a intensidade do campo elétrico externo aumenta, o sistema desordenado passa a apresentar uma probabilidade de dissociação menor quando comparado ao sistema ordenado, sendo que há uma mudança desse perfil quando o campo elétrico é



menos intenso, gerando o resultado já previsto na referência [6]. Entretanto, os autores [41] não propuseram nenhuma explicação para esse comportamento.

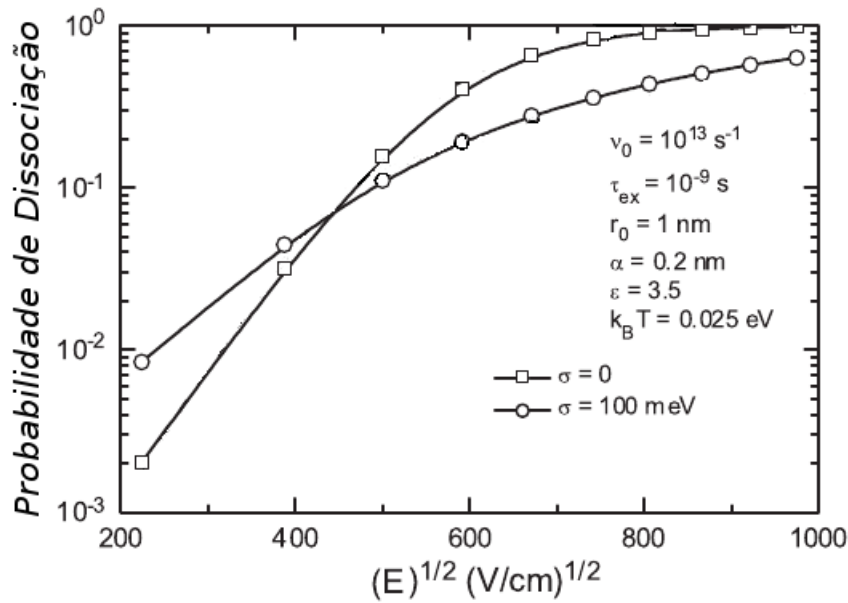


Figura 4.9: Probabilidade de dissociação versus raiz da intensidade do campo elétrico aplicado ( $\sqrt{E}$ ) utilizando o modelo de Rubel (expressão (2.24)). As linhas são apenas guias para facilitar a visualização dos resultados. Figura adaptada da ref. [41].

## 4.2 Nossos Resultados

Como pudemos ver, a comparação direta de resultados de simulações com o modelo de Onsager (seção 2.2) deve ser feita com cuidado. Com isso, a afirmação de que a desordem favorece o processo de dissociação merece ser revista, pois como descrevemos acima, resultados também demonstraram o contrário em alguns casos. Também pudemos constatar na literatura já citada que os autores não realizaram novas análises para explicar esse comportamento diferente de  $\varphi$  com  $\sigma$ . Como vimos, a saturação da probabilidade de dissociação enquanto a temperatura diminui é um fato confirmado experimentalmente, porém sem conhecer o grau de desordem dos sistemas testados não se pode afirmar que isto é válido para qualquer  $\sigma$ . Por isso, uma investigação mais refinada que revele quais são os comportamentos da probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$ , e como estes comportamentos estão relacionado aos outros parâmetros (como a temperatura, por exemplo), merece atenção.

Nesta seção iremos apresentar os nossos resultados para a probabilidade de dissociação. As discussões a respeito dos mesmos serão feitas no capítulo 5. Ainda, com respeito aos resultados que serão apresentados em seguida, as linhas que conectam os pontos são apenas guias para facilitar a visualização dos dados e exceto quando mencionado os valores

das grandezas e parâmetros utilizados são aqueles presentes na tabela 3.1.

Para o caso unidimensional (1D), os resultados obtidos das simulações podem ser comparados com o modelo de Rubel (equação (2.24)) e com o modelo alternativo proposto por nós (equação (2.27)). Os resultados com desordem energética para estes dois modelos analíticos são obtidos por meio de uma média de um número  $N_t$  de valores calculados. Em cada cálculo são distribuídos novos valores de energia pelos sítios assim como no caso das simulações. Ainda para o Modelo de Rubel, utilizamos  $\tau_o = 1,0 \times 10^{-9}s$ . Relembrando também que os parâmetros utilizados nas simulações na maioria dos casos são aqueles apresentados na tabela 3.1 e quanto utilizarmos valores diferentes isto será mencionado.

Primeiramente, na figura 4.10 apresentamos um conjunto de resultados para o caso 1D explorando a dependência da probabilidade de dissociação  $\varphi$  com o parâmetro de desordem  $\sigma$ . Incluímos os pontos de máximo da energia potencial  $r_m$  (equação (2.2)) para comparar com o valor da posição inicial da carga ( $r_o = 3a$ ). As razões para essa comparação serão explicadas no capítulo 5. Os resultados das figuras 4.10(a) e 4.10(b) demonstram claramente que, conforme aumentamos o parâmetro  $\sigma$ , a probabilidade  $\varphi$  decresce até um valor mínimo, passando então a crescer conforme as previsões da literatura [6]. Este comportamento é evidente para campos externos menos intensos ( $qEa < k_B T$ ), e representa um resultado que até então, pelo que pudemos verificar na literatura, não foi reportado.

Agora, o resultado apresentado na figuras 4.10(c) demonstra que para  $E = 1,0 \times 10^8 V/m$  existe um máximo na probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função de  $\sigma$ . Podemos observar que este máximo não é muito pronunciado, e que apenas um pequeno aumento na desordem energética acaba favorecendo a dissociação ( $\varphi$  aumenta enquanto  $\sigma$  vai de 0 até  $0,02eV$ ). Então, enquanto a desordem continua crescendo a probabilidade de dissociação passa a decair monotonicamente, sendo este último comportamento mais destacado do que o crescimento inicial de  $\varphi$  com  $\sigma$ .

A figura 4.10(d) diz respeito a aplicação de um campo elétrico externo mais intenso ( $E = 2,0 \times 10^8 V/m$ ). Podemos observar a influência negativa do aumento  $\sigma$  sobre  $\varphi$  para todos os valores de  $\sigma$  testados. Estes resultados corroboram aqueles previamente reportados na literatura como destacamos acima [40, 41] (o fato de que para campos externos mais intensos um sistema com  $\sigma$  maior apresenta um  $\varphi$  menor). Ainda é interessante destacar que os resultados apresentados na figura 4.10 demonstram que os três modelos utilizados fornecem os mesmos resultados para a probabilidade de dissociação  $\varphi$ .

Nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentamos alguns resultados para a simulação de  $\varphi$  em duas dimensões. Os resultados nas figuras 4.11 e 4.12 para campos externos  $E = 1,0 \times 10^6 V/m$  e  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$ , respectivamente, apresentam um comportamento totalmente semelhante ao caso unidimensional. Pode-se observar o aparecimento

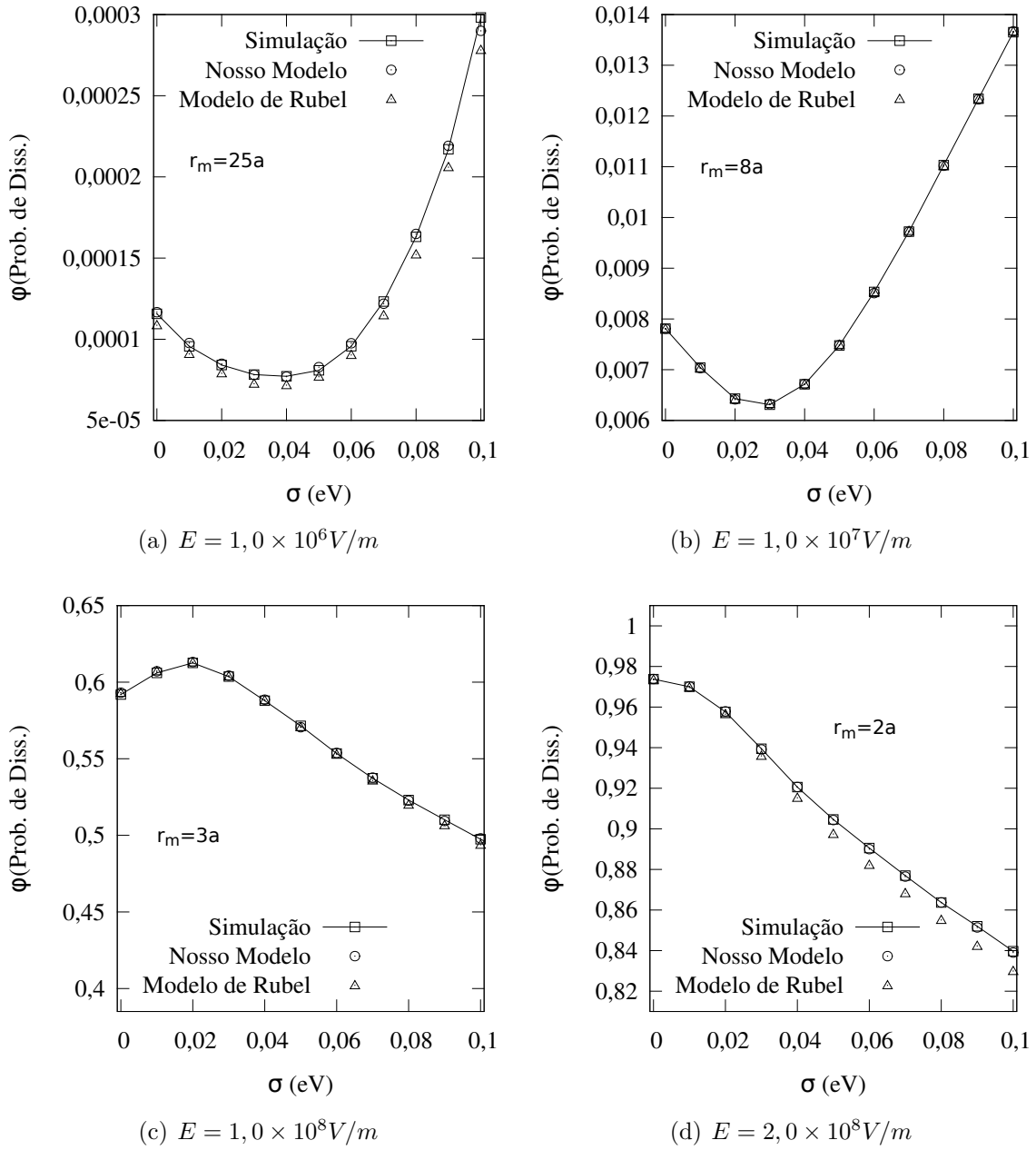


Figura 4.10: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 1D. Resultados para diferentes intensidades  $E$  do campo externo aplicado. Confronto entre simulação, o modelo de Rubel (equação (2.24)) e o nosso modelo (equação (2.27)). Incluímos os pontos de máximo da energia potencial  $r_m$  (equação (2.2)), para a comparação entre os diferentes valores de campo elétrico, por razões que ficarão mais claras no capítulo 5.

de um mínimo na probabilidade de dissociação  $\varphi$  conforme aumentamos o parâmetro de desordem  $\sigma$ . Ainda na figura 4.11, vê-se que testes para diferentes temperaturas do sistema apresentam qualitativamente o mesmo comportamento, isto é, quando aumenta-se o parâmetro  $\sigma$  inicialmente o valor de  $\varphi$  decresce até um certo valor mínimo para depois crescer.

Quando  $E$  é mais intenso (figura 4.13), os resultados para o caso bidimensional continuam semelhantes aos resultados do caso unidimensional. Para o campo  $E =$

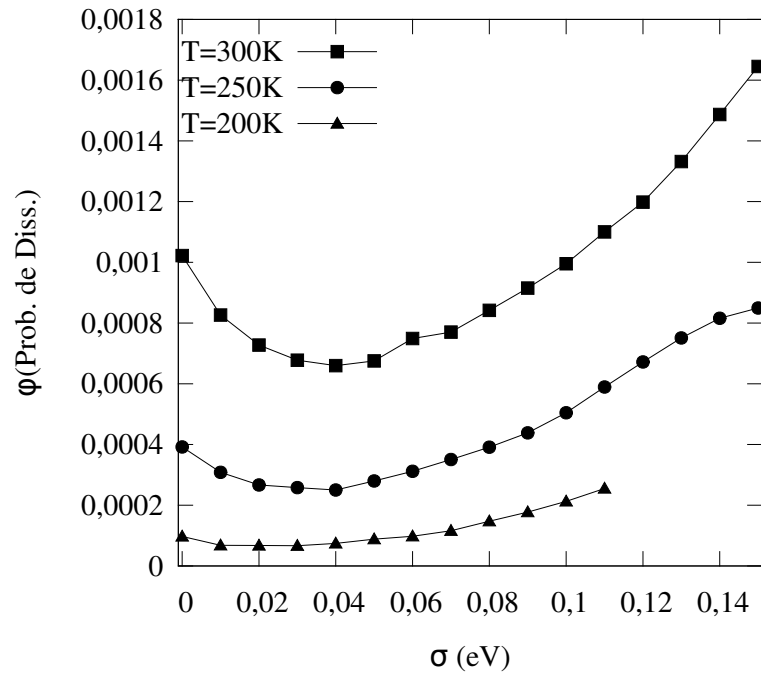


Figura 4.11: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 2D.  $E = 1,0 \times 10^6 V/m$ . Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

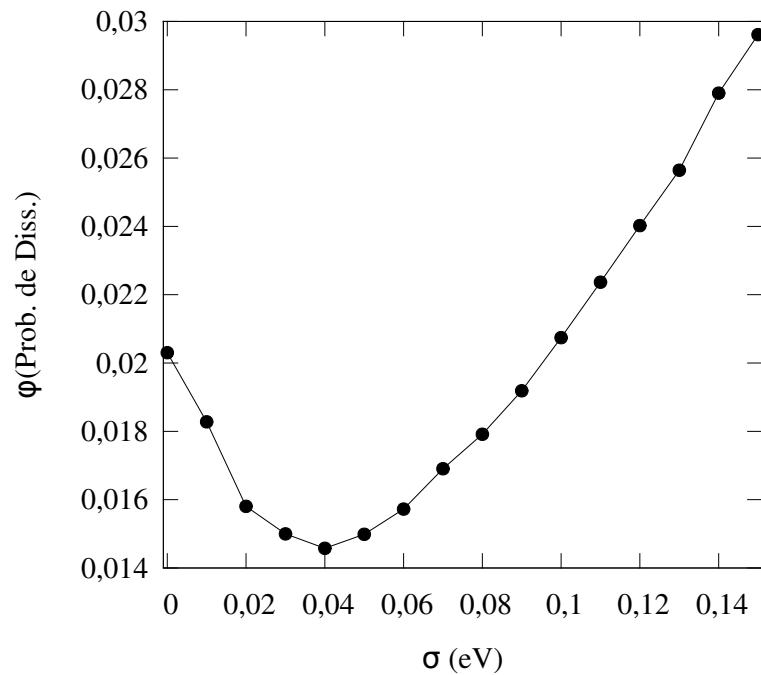


Figura 4.12: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 2D.  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$ . Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

$1,0 \times 10^8 V/m$  (figura 4.13(a)), temos o aparecimento de um máximo em  $\varphi$  com o aumento de  $\sigma$ , ou seja, inicialmente  $\varphi$  cresce com  $\sigma$  e chega a um valor máximo passando então a decrescer como no caso 1D. E ainda, para o campo  $E = 2,0 \times 10^8 V/m$  (figura 4.13(b)) temos apenas um decaimento da probabilidade  $\varphi$  com o parâmetro de desor-

dem  $\sigma$ , isto é, quando o campo elétrico assume este último valor o aumento da desordem energética desfavorece o processo de dissociação.

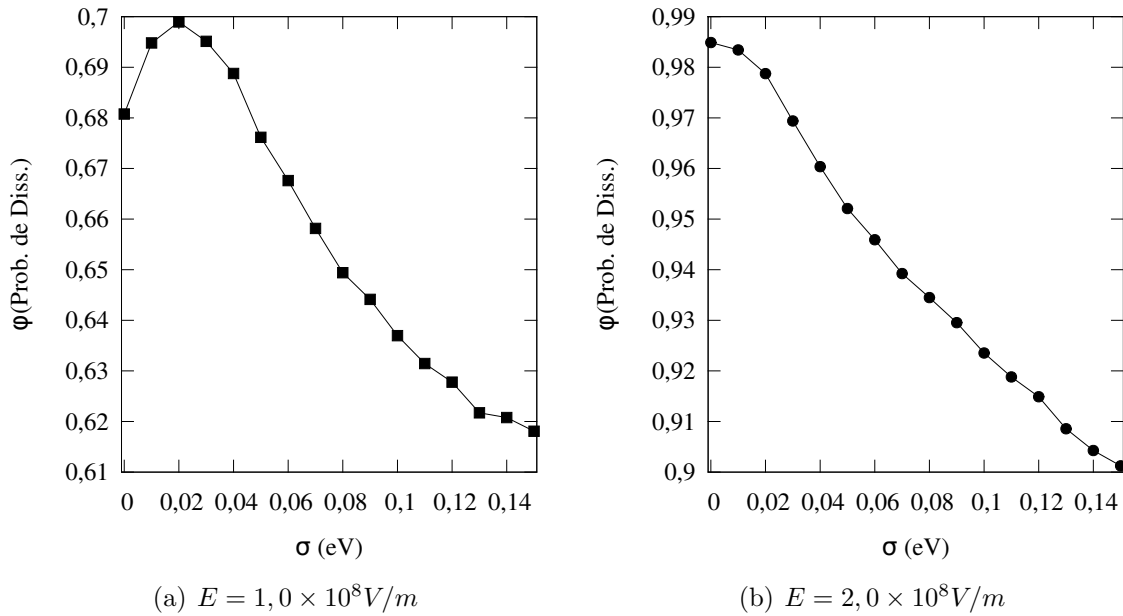


Figura 4.13: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 2D. Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

Nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentamos os valores simulados de  $\varphi$  em função de  $\sigma$  em três dimensões. Podemos ver que os resultados em 3D são análogos aos obtidos para os casos 1D e 2D. Temos o aparecimento de um mínimo em  $\varphi$  para os campos  $E = 1,0 \times 10^6 V/m$  (figura 4.14) e  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$  (figura 4.15) para as diferentes temperaturas testadas. Para o campo  $E = 1,0 \times 10^8 V/m$  (figura 4.16(a)) temos o aparecimento de um máximo assim como no caso 2D. Finalmente, para  $E = 2,0 \times 10^8 V/m$  (figura 4.16(b)), têm-se simplesmente uma influência negativa do aumento de  $\sigma$  para a probabilidade  $\varphi$ .

Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 investigamos de forma mais detalhada os efeitos da temperatura sobre o processo de dissociação para os casos 1D, 2D e 3D, respectivamente. Estas figuras apresentam a variação de  $\varphi$  em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ) para diferentes valores do parâmetro  $\sigma$ . Podemos ver que nas três dimensões testadas a influência da desordem, com respeito ao desvio do comportamento tipo Arrhenius, passa a ser significativa para  $\sigma$  em torno de  $0,04 eV$  dentro da faixa de temperaturas usadas nas simulações ( $100K \leq T \leq 500K$ ).

O comportamento descrito nas referências [6] e [7] (conforme descrevemos acima), isto é, o fato de que para temperaturas baixas a desordem auxilia o processo de dissociação livrando a partícula da necessidade de ativação térmica (vide figura 4.7) aparece para temperaturas cada vez mais elevadas conforme  $\sigma$  aumenta. Ainda temos os casos, para  $\sigma < 0,04 eV$ , onde este comportamento não aparece pelo menos até a temperatura mínima testada que foi de  $100K$ . Podemos observar ainda, nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19, que as

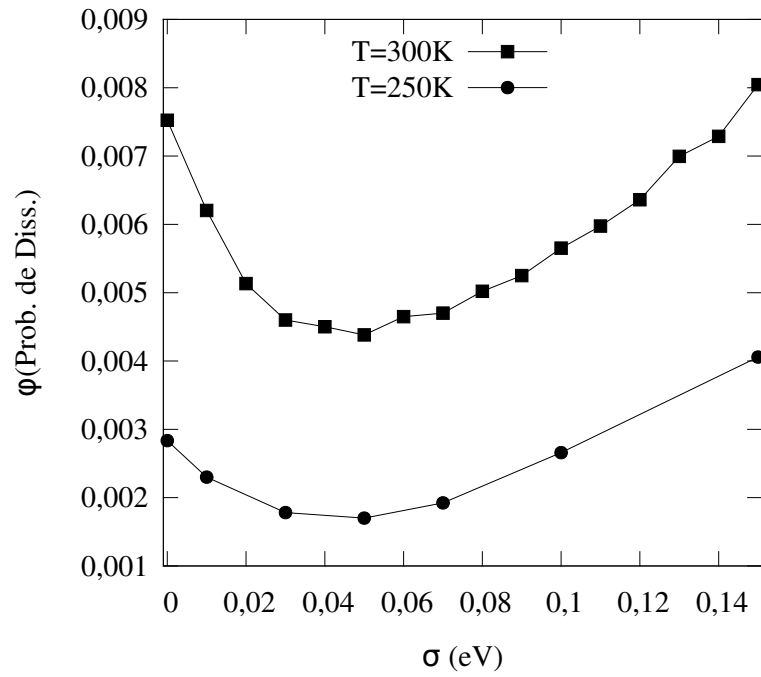


Figura 4.14: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 3D.  $E = 1,0 \times 10^6 V/m$ . Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

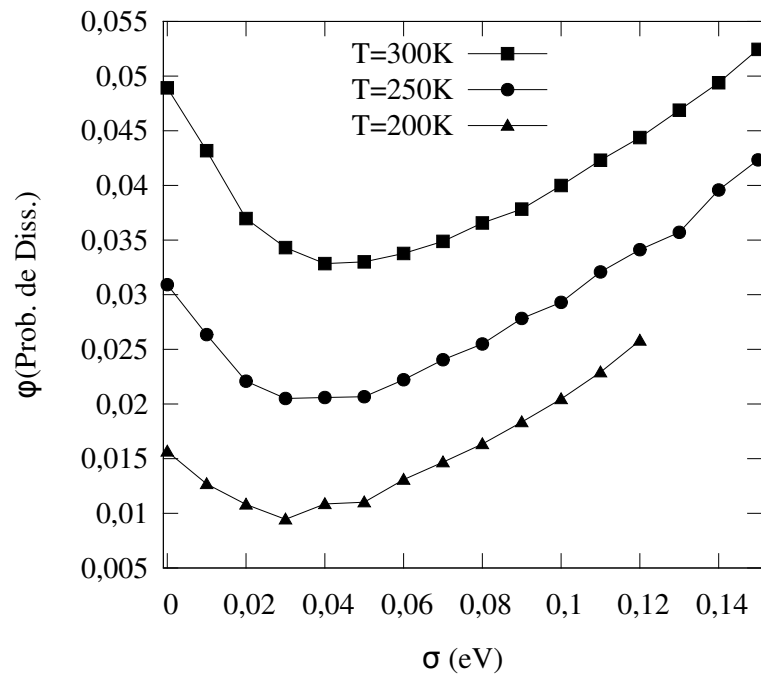


Figura 4.15: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 3D.  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$ . Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

regiões de temperatura onde  $\sigma$  auxilia ou desfavorece o processo de separação mudam (observar a curva para o sistema ordenado ( $\sigma = 0$ ) e comparar com os casos de diferentes valores de  $\sigma$ ), e também que a dimensionalidade do sistema influencia as características de  $\varphi$  como função de  $T$  para os diferentes valores de  $\sigma$  testados (por exemplo, em 3D e 2D

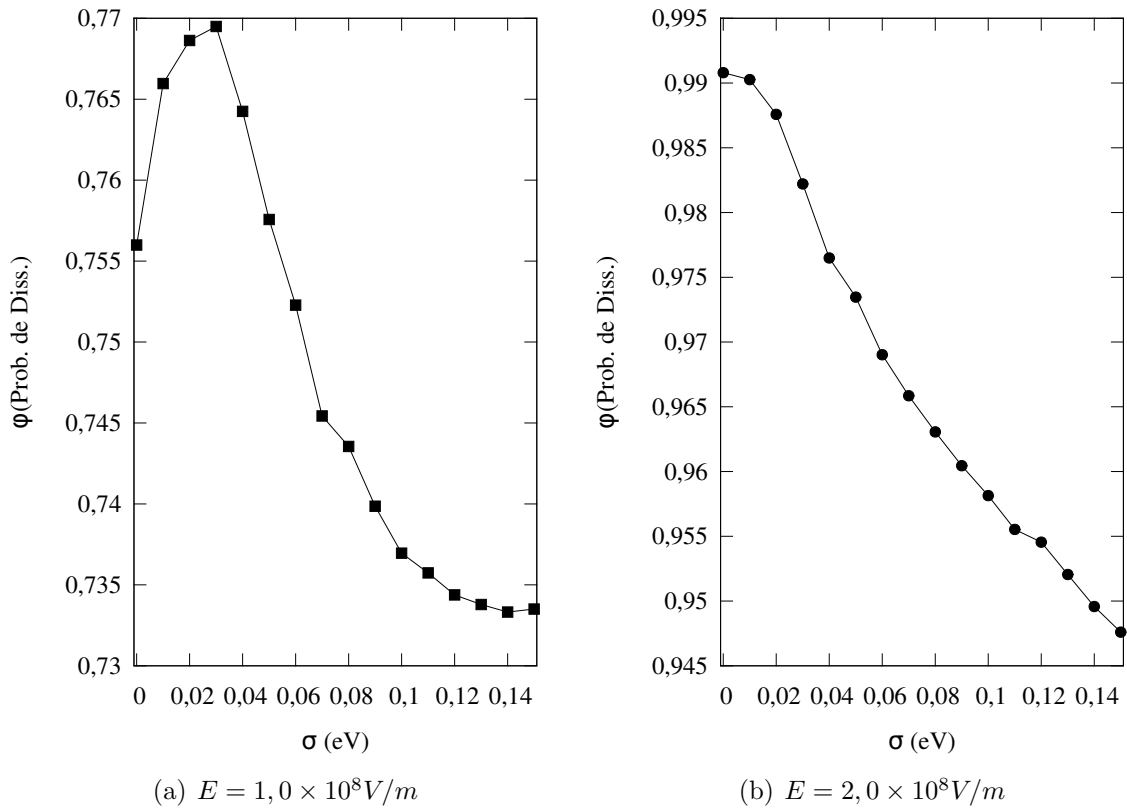


Figura 4.16: Probabilidade de dissociação  $\phi$  em função da desordem energética  $\sigma$  em 3D. Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

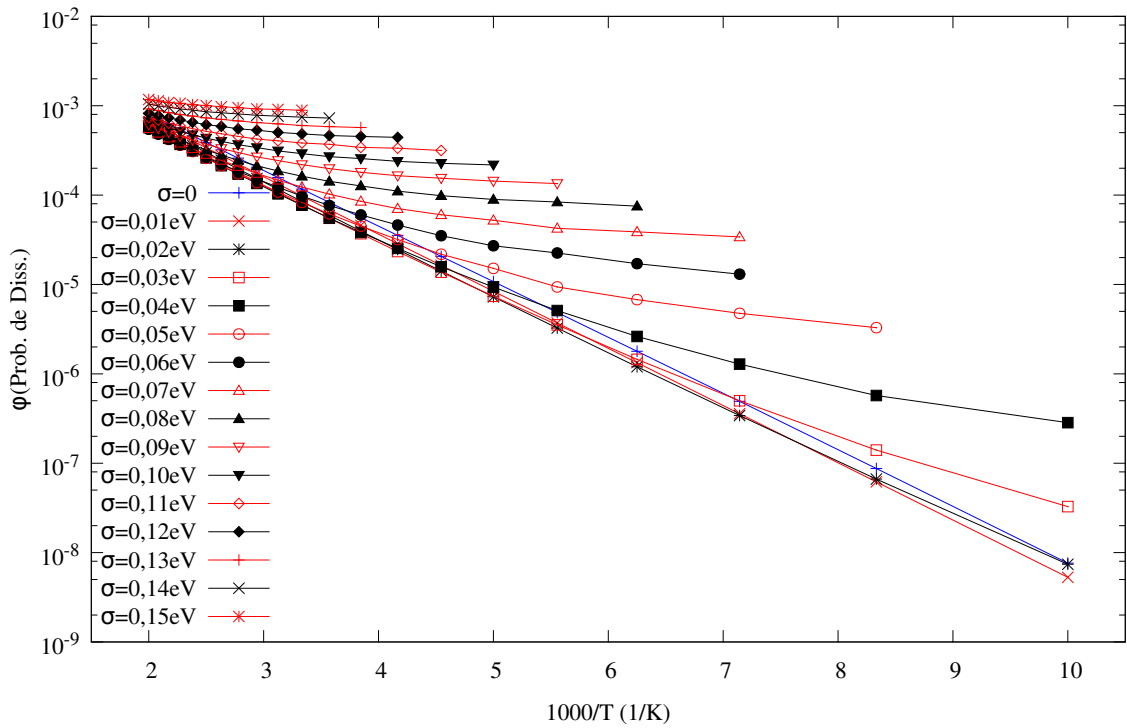


Figura 4.17: Probabilidade de dissociação  $\phi$  em função do inverso da temperatura (1D,  $E = 10^6 V/m$ ,  $r_o = 3a$ ). Resultados obtidos com o nosso modelo (equação (2.27)).

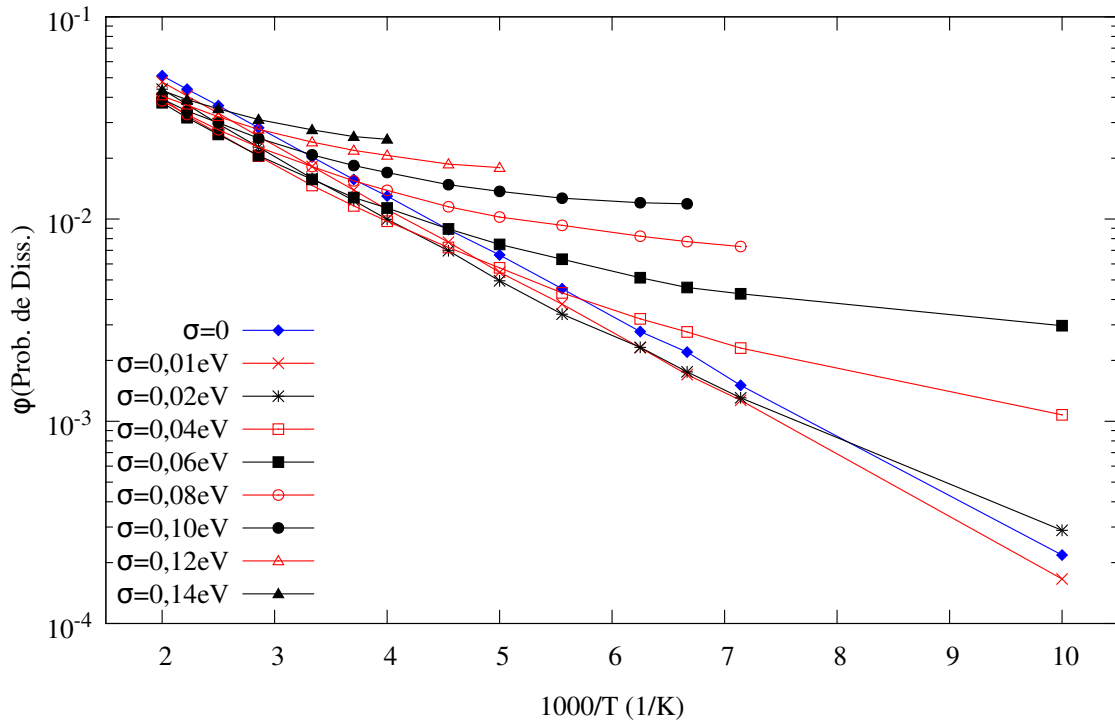


Figura 4.18: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função do inverso da temperatura (2D,  $E = 10^7 \text{V/m}$ ,  $r_o = 3a$ ). Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

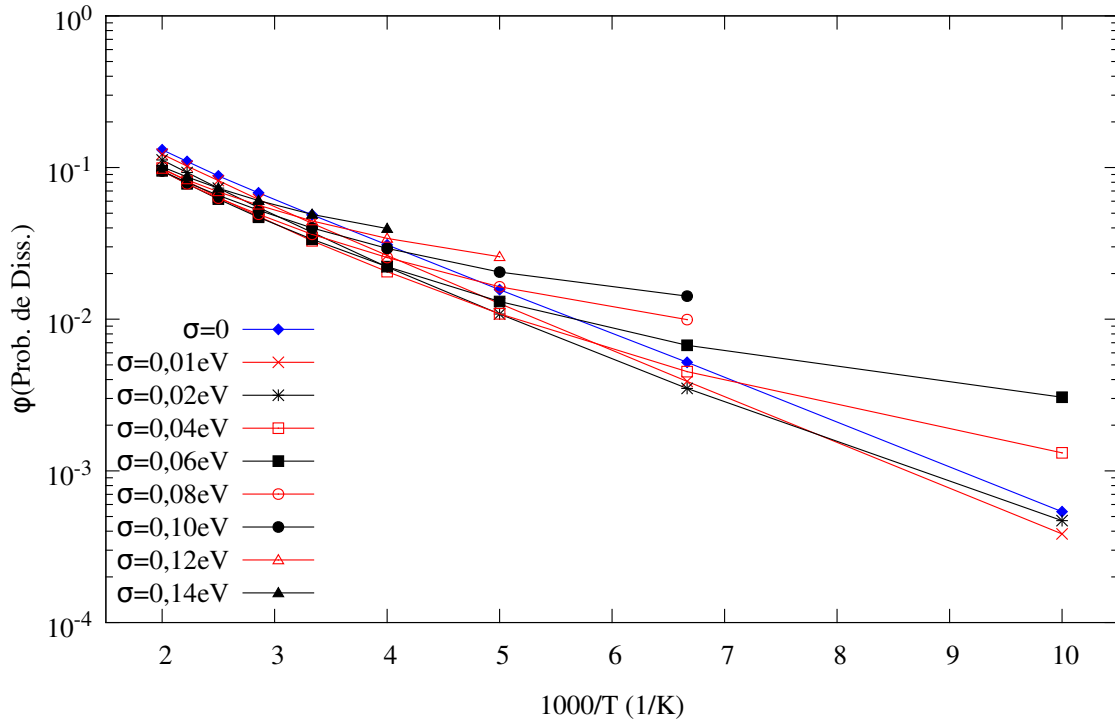


Figura 4.19: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função do inverso da temperatura (3D,  $E = 10^7 \text{V/m}$ ,  $r_o = 3a$ ). Resultados obtidos por meio de simulações computacionais.

$\varphi(\sigma = 0)$  se mantém como a maior probabilidade para  $T$  acima de  $300\text{K}$ , enquanto que no caso 1D isto não ocorre).



## Discussões

Como se pôde notar na apresentação dos nossos resultados, uma análise mais refinada do processo de separação de um par de cargas geminadas revelou diversos comportamentos para a probabilidade de dissociação  $\varphi$ . Pudemos constatar que o aumento da desordem no sistema pode produzir não só o aumento de  $\varphi$ , mas também a sua diminuição, e isto depende da combinação dos valores de temperatura e da intensidade do campo externo aplicado. Estes resultados não haviam sido reportados previamente e, ao nosso ver, isto ocorreu devido a falta de acuracidade e de uma investigação mais refinada do processo.

Primeiramente, nos estudos realizados [6], procurou-se uma comparação com a teoria analítica de Onsager que, como vimos, fornece uma conclusão equivocada (ver seção 3.5). Isto está demonstrado na figura 5.1, onde os resultados da referência [6] também são apresentados para comparação. Como podemos ver, o modelo de Onsager não pode fornecer uma justificativa para explicar o fato do aumento de  $\sigma$  auxiliar o processo de dissociação, porque a simulação numérica mesmo com  $\sigma = 0$  já fornece um  $\varphi$  maior do que este modelo. Podemos ver ainda pela figura 5.1 que, para os resultados da referência [6], a utilização de um número de testes  $N_t$  pequeno produz um resultado um tanto oscilante e menos preciso. Em segundo lugar, a falta de testes para diferentes valores de desordem não permitiu aos trabalhos anteriores verificar que  $\varphi$  não possui um comportamento monótono com a variação de  $\sigma$  [41].

Na figura 5.2 apresentamos um resumo de nossos resultados para a variação de  $\varphi$  com  $\sigma$ . A figura da esquerda demonstra o surgimento do mínimo na probabilidade de dissociação para um campo elétrico externo menos intenso. Quando a intensidade do campo aumenta (figura do centro), temos um máximo em  $\varphi$ . Por último (figura da esquerda), para um campo externo muito intenso,  $\varphi$  apenas decresce com  $\sigma$ . Os resultados das simulações de Monte Carlo em uma, duas e três dimensões são complementemente análogos entre si, revelando que o comportamento geral de  $\varphi$  é independente da dimensão do sistema. Ainda, os resultados analíticos em uma dimensão coincidem com os resultados

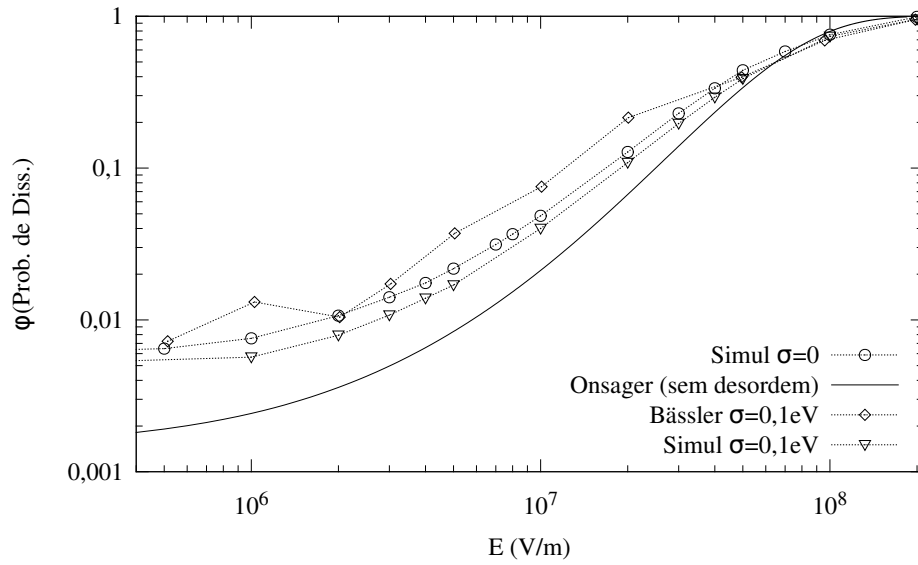


Figura 5.1: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da intensidade  $E$  do campo elétrico externo. Sistema tridimensional. *Simul* indica nossos resultados utilizando simulações de Monte Carlo, *Onsager* é calculada da expressão (2.12) e *Bässler* são os resultados da referência [6].

da simulação.

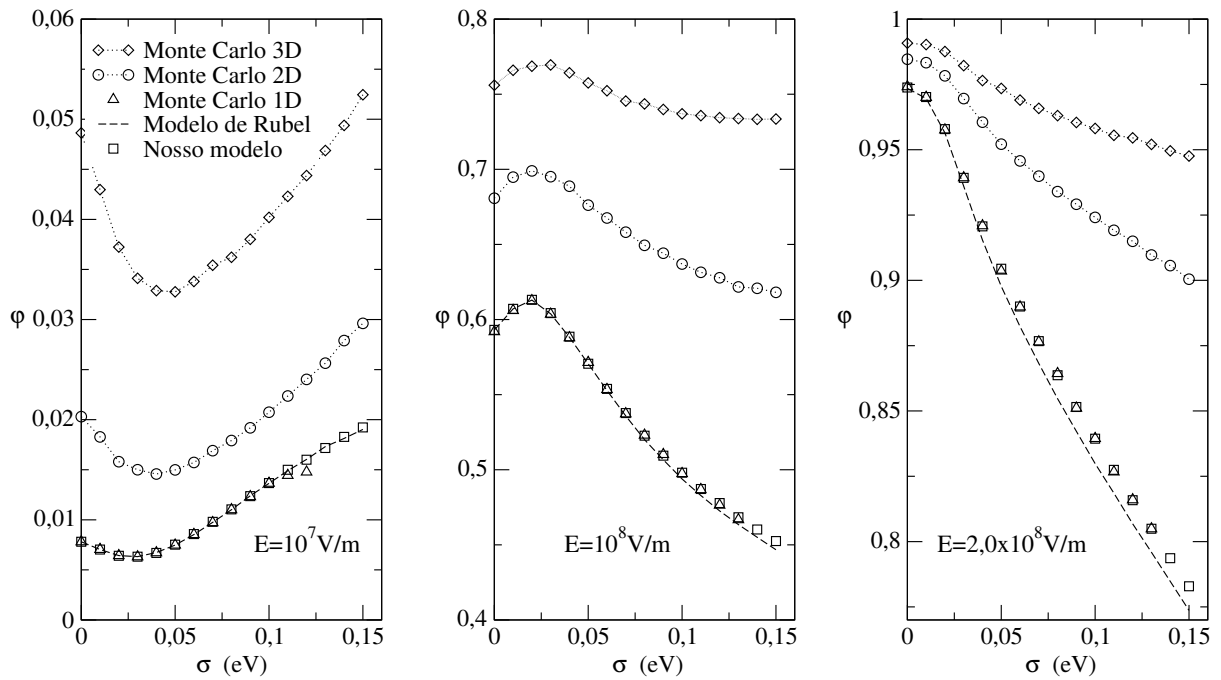


Figura 5.2: Resumo dos resultados para a variação de  $\varphi$  com  $\sigma$  para diferentes valores do campo elétrico externo. Monte Carlo diz respeito às simulações computacionais, modelo de Rubel diz respeito aos resultados analíticos obtidos da equação (2.24) e o nosso modelo diz respeito aos resultados analíticos obtidos da equação (2.27). ( $T = 300\text{K}$ )

Queremos dar destaque para o aparecimento de um mínimo na probabilidade de dissociação  $\varphi$  (figuras 4.10(a), 4.10(b), 4.11, 4.12, 4.14 e 4.15), resultado que não pode ser

explicado pelo argumento da energia de transporte (vide expressão (4.5)) na forma como foi proposto por Albrecht e Bässler [6]. Conforme vimos, estes autores procuraram justificar apenas a influência positiva da desordem energética em  $\varphi$ , isto é, o fato de  $\sigma$  auxiliar a dissociação, baseando suas análises no conceito de energia de transporte  $\epsilon_t$  (ver apêndice B).

A seguir apresentaremos uma série de análises para explicar os resultados que obtivemos.

## 5.1 Probabilidades Médias de Salto

Nesta seção vamos analisar as probabilidades típicas de salto ao longo da cadeia de sítios para o sistema em uma dimensão (1D). Vamos obter este resultado por meio da média configuracional da taxas de *hopping*, isto é, a média para diferentes configurações das energias dos sítios. Apesar da média de probabilidades de salto mascarar todo o processo dinâmico que fornece o mecanismo de separação por meio dos estados localizados, ela acaba proporcionando uma visão qualitativa para o deslocamento da carga ao longo da cadeia de sítios. Conforme iremos mostrar, a análise das probabilidades médias de salto irá fornecer uma explicação dos resultados obtidos na seção 4.2 (resumidos na figura 5.2). Algumas conclusões importantes irão surgir desta análise, incluindo uma proposta para uma aplicação prática de nossos resultados.

Seja  $p_{i,i+1}$  a probabilidade de uma partícula em um sítio  $i$  saltar para o sítio  $i + 1$ . Vamos considerar que a transição  $i \rightarrow i + 1$  afasta as cargas. Esta probabilidade depende das taxas de *hopping*  $\nu_{i,i+1}$  ( $i \rightarrow i + 1$ ) e  $\nu_{i,i-1}$  ( $i \rightarrow i - 1$ ) da seguinte forma

$$p_{i,i+1} = \frac{\nu_{i,i+1}}{\nu_{i,i+1} + \nu_{i,i-1}}, \quad (5.1)$$

onde

$$\nu_{i,j} = \nu_o \exp \left[ -\frac{U_j - U_i + |U_j - U_i|}{2k_B T} \right]$$

é a taxa de Miller-Abrahams sem o termo de tunelamento, uma vez que para o caso 1D este termo pode ser dispensado porque as distâncias entre sítios são fixas fazendo com que o termo de tunelamento não contribua para a probabilidade de salto. Vamos chamar  $r_m$  a distância onde a energia potencial total da partícula atinge seu máximo (veja a expressão (2.2)). Qualitativamente, podemos esperar que  $p_{i,i+1} < 50\%$  na região em que  $r < r_m$  e que  $p_{i,i+1} > 50\%$  se  $r > r_m$ , devido as diferenças de energia entre sítios.

No caso sem desordem ( $\sigma = 0$ ) podemos obter facilmente as probabilidades  $p_{i,i+1}$  ao longo da cadeia de sítios, mas quando introduzimos desordem energética no sistema podemos nos perguntar qual é o comportamento médio de  $p_{i,i+1}$ , isto é, quanto vale  $\langle p_{i,i+1} \rangle$ .

Para isso devemos calcular

$$\langle p_{i,i+1} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\nu_{i,i+1}(\epsilon_i, \epsilon_{i+1})}{\nu_{i,i+1}(\epsilon_i, \epsilon_{i+1}) + \nu_{i,i-1}(\epsilon_i, \epsilon_{i-1})} g(\epsilon_{i-1}) g(\epsilon_i) g(\epsilon_{i+1}) d\epsilon_{i-1} d\epsilon_i d\epsilon_{i+1}, \quad (5.2)$$

onde  $g(\epsilon)$  é dada por

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5.3)$$

e as energias dos sítios que entram nas taxas são dadas por

$$U_i(i, \epsilon_i) = -\frac{q^2}{4\pi\kappa\epsilon_o a i} - qEai + \epsilon_i, \quad (5.4)$$

onde  $\epsilon_i$  segue a distribuição  $g(\epsilon_i)$  e  $i$  (adimensional) representa a posição do sítio. Para calcular a expressão (5.2) utilizamos o método dos trapézios de integração numérica.

No painel inferior da figura 5.3 apresentamos o comportamento de  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  para diferentes valores de  $\sigma$  com um campo aplicado  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$ . Podemos ver que, para

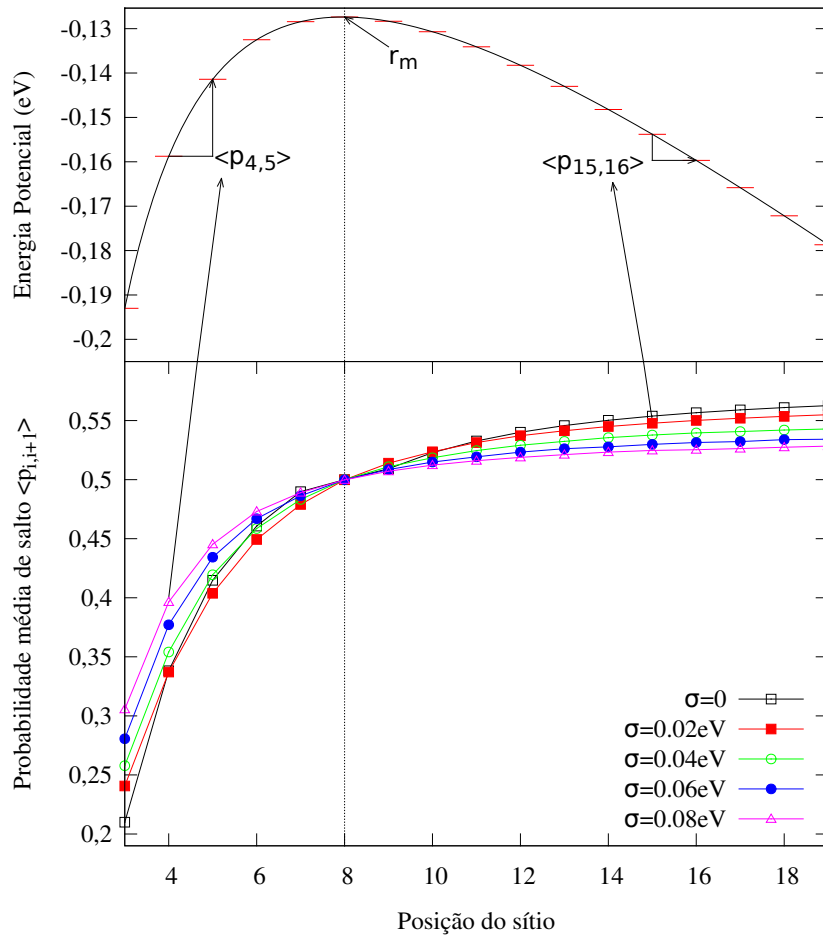


Figura 5.3: Probabilidades médias de salto  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  calculadas por meio da expressão (5.2). No painel superior superior apresentamos a energia potencial sem desordem sendo as barras as energias correspondentes de cada sítio.  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$ .

$i < r_m$  em média  $p_{i,i+1}$  aumenta com  $\sigma$  e este comportamento se altera após a posição do máximo  $r_m$ . Quanto maior  $p_{i,i+1}$  mais favorável é a dinâmica para produzir o processo de dissociação, pois a transição  $i \rightarrow i+1$  representa um movimento que afasta a carga do sítio onde se encontra a sua carga oposta geminada. Podemos dizer então que, em média, antes de  $r_m$ , a desordem é favorável à dissociação, e esse comportamento se inverte para sítios após o máximo em  $r_m$ . A conclusão que podemos tirar desta análise é a de que a desordem ajuda a “subir uma rampa” energética e atrapalha para “descer” (veja a figura 5.3 novamente).

Para verificar a influência dessas probabilidades médias na probabilidade de dissociação, fizemos o registro (por meio de simulações) de  $\varphi(i)$ , a probabilidade de dissociação como função das posições dos sítios  $i$ , isto é, registramos a probabilidade total da partícula iniciada num sítio  $i_o$  atingir os outros sítios  $i$  ( $i > i_o$ ), como se fosse variado o valor de  $R$ . Este resultado é apresentado na figura 5.4 para  $|\mathbf{E}| = 10^7 V/m$ ,  $T = 300K$  e diferentes valores de  $\sigma$ , já na figura 5.5 apresentamos as probabilidades médias de salto correspondentes. Para este valor de campo elétrico teremos  $r_m \approx 8a$  então neste caso  $i_o < r_m$ . Por meio da figura 5.4 podemos ver que enquanto  $i < i_m$   $\varphi(i)$  é maior para valores de  $\sigma$  maiores. Isto ocorre pois para  $i < r_m$  as probabilidades médias de salto aumentam com a desordem energética (veja figura 5.5). Após o máximo da energia potencial ( $i > r_m$ ), as probabilidades médias de salto passam a decrescer com  $\sigma$ , isto faz com que as probabilidades  $\varphi(i)$  decaiam mais rapidamente para  $\sigma$ 's maiores. Dessa forma, até  $\varphi(i)$  atingir a sua saturação como função de  $i$  (para  $i > r_m$ ) teremos uma inversão das probabilidades  $\varphi$  iniciais ( $i < r_m$ ) enquanto  $\sigma$  for menor do que o valor de  $\sigma$  que fornece o mínimo na probabilidade de dissociação.

Podemos concluir por meio destas análises que o balanço entre as influências positiva e negativa da desordem antes e depois de  $r_m$ , respectivamente, fornece uma explicação qualitativa para o surgimento do mínimo em  $\varphi$  para determinados valores de  $E$ . O fato é que devido as diferenças de energia  $\Delta U$  serem maiores antes de  $r_m$  do que depois deste ponto, enquanto  $\sigma$  é pequeno a influência negativa nas probabilidades de salto após  $r_m$  acabam dominando o processo e fazendo com que  $\varphi$  diminua com o aumento de  $\sigma$ . Somente após um determinado valor de  $\sigma$  (que é o valor que gera o mínimo para  $\varphi$ ) é que a situação se inverte e o caráter positivo da desordem para as probabilidades de salto  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  antes de  $r_m$  ganham mais peso, produzindo um crescimento de  $\varphi$  com o aumento de  $\sigma$ .

Através de  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  podemos entender também o fato de que para campos externos muito intensos, o aumento de  $\sigma$  faz diminuir  $\varphi$ . A posição de  $r_m$  diminui com a intensidade  $E$  do campo externo (expressão (2.2)). Dessa forma, quando o campo é muito intenso a partícula já inicia o seu movimento onde a desordem energética só diminui as probabilidades de salto  $\langle p_{i,i+1} \rangle$ , pois  $r_m < r_o$ . O resultado da figura 5.6 confirma este raciocínio para o campo  $E = 2,0 \times 10^8 V/m$ , onde  $r_m \approx 2$ . Como  $i_o = 3$ , a partícula expe-

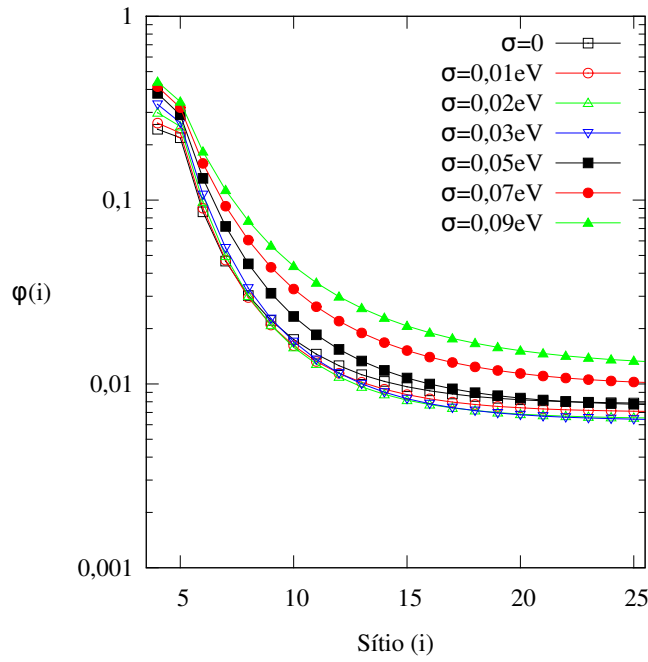


Figura 5.4: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função das posições dos sítios ( $i_o = 3$ ).  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$  e  $T = 300K$ .

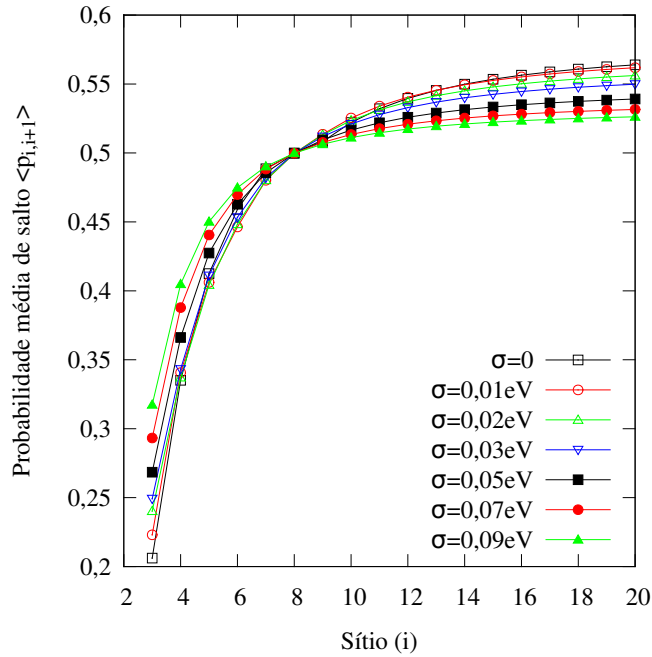


Figura 5.5: Probabilidades de salto média  $\langle p_{i,i+1} \rangle$ .  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$  e  $T = 300K$ .

rimenta somente a influência negativa do aumento da desordem, gerando uma diminuição da probabilidade  $\varphi$  conforme foi exposto pelos resultados na figura 4.10(d).

Uma forma alternativa de confirmar nosso raciocínio consiste em observar o comportamento de  $\varphi$  para diferentes valores  $r_o$ . Com base no que foi dito até agora sobre os efeitos das probabilidades médias de salto, devemos observar o aparecimento do mínimo

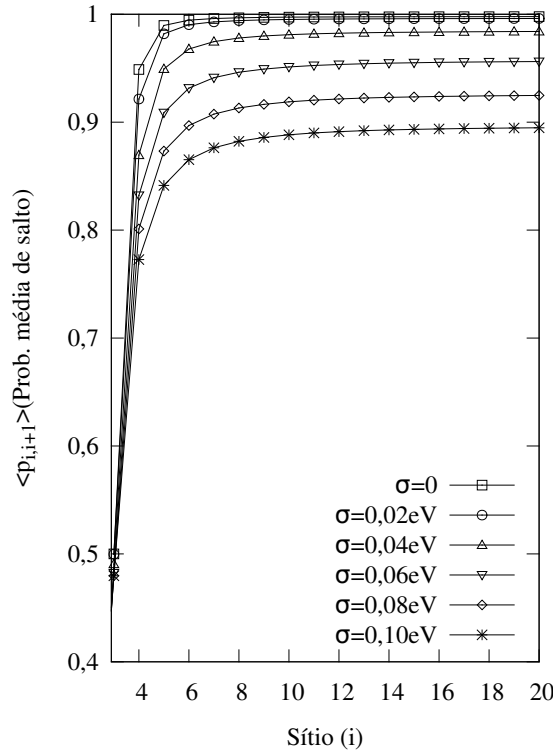


Figura 5.6: Probabilidades médias  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  para o campo  $E = 2,0 \times 10^8 \text{V/m}$  para diferentes valores de  $\sigma$ . Podemos notar que (em média) o aumento de  $\sigma$  atrapalha as probabilidades de salto no sentido  $i \rightarrow i + 1$ .

em  $\varphi$  com a variação de  $\sigma$  se  $r_o < r_m$ . Também deveremos observar o decaimento de  $\varphi$  se  $r_o > r_m$ , pois neste caso a partícula inicia seu movimento já na região onde a desordem energética atrapalha os saltos no sentido  $i \rightarrow i + 1$ , dificultando o afastamento da partícula em relação a carga oposta. Estes raciocínios são confirmados pelos resultados apresentados nas figuras 5.7(a) e 5.7(b). Podemos ver o mínimo em  $\varphi$  enquanto  $r_o < r_m$  e o decaimento de  $\varphi$  quando  $r_o > r_m$ .

O terceiro comportamento que observamos para a probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função da desordem energética  $\sigma$  é a existência de um máximo em  $\varphi$  (veja figura 5.2 (centro)). Neste caso temos que a posição inicial da partícula coincide com o máximo da energia potencial. Por exemplo, para  $E = 1,0 \times 10^8 \text{V/m}$  temos

$$r_m \approx 3a = r_o,$$

onde  $r_o$  é a posição inicial da partícula. Dessa forma, partindo de sua posição inicial ( $i = i_o$ ) ambos os saltos, para frente ( $i \rightarrow i + 1$ ) e para trás ( $i \rightarrow i - 1$ ), representam deslocamentos para energias menores. Assim, em seu deslocamento inicial a partícula não terá um movimento preferencial, lembrando que um salto  $i \rightarrow i + 1$  favorece a dissociação e um salto  $i \rightarrow i - 1$  favorece a recombinação. Quando introduzimos um pouco de desordem energética no sistema acabamos atrapalhando os dois saltos a partir de  $i = i_o$ , mas como

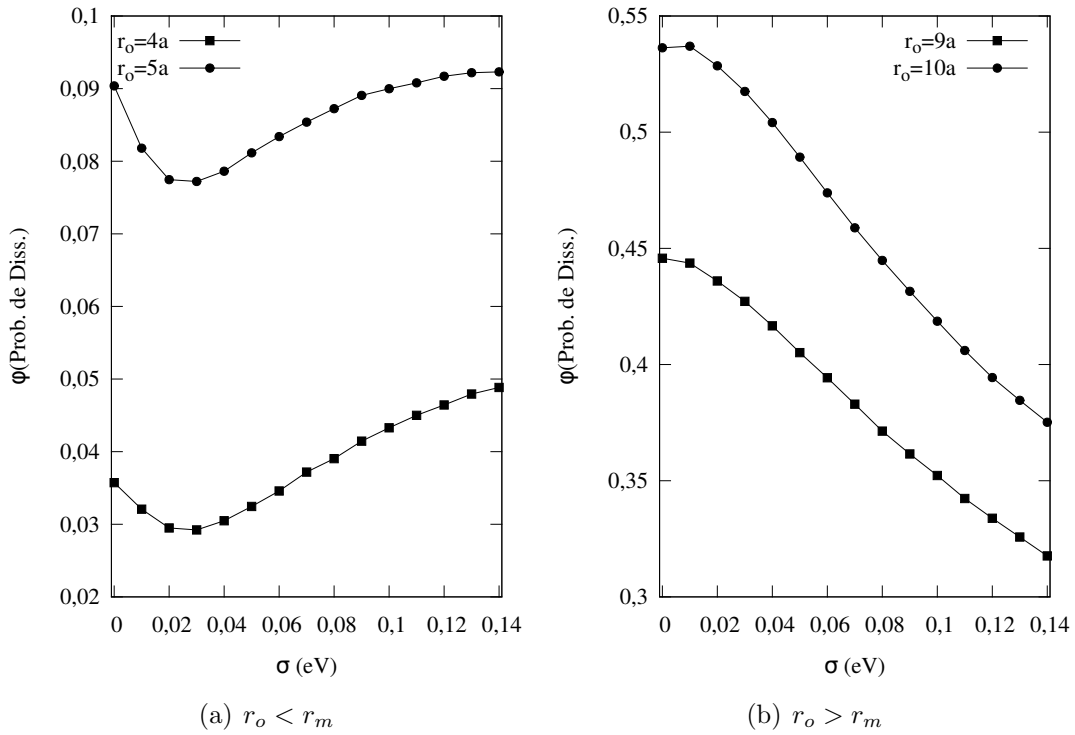


Figura 5.7: Probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função de  $\sigma$ .  $E = 1,0 \times 10^7 V/m$  e  $r_m \approx 8a$ . Resultados obtidos com o nosso modelo equação (2.27)

o salto  $i \rightarrow i - 1$  já era desfavorável para dissociação antes da introdução da desordem, então a probabilidade de dissociação acaba aumentando com a introdução de sigma.  $\varphi$  aumenta até um valor máximo passando então a decair com  $\sigma$ . A desordem passa a dificultar o processo de dissociação pois quando aumentamos ainda mais o valor de  $\sigma$  e a partícula está na região com  $i > i_m$ , os saltos  $i \rightarrow i + 1$  são prejudicados. Isto faz com que a probabilidade de dissociação  $\varphi$  apenas diminua com o aumento de  $\sigma$  a partir do valor de  $\sigma$  que fornece o máximo em  $\varphi$ .

Também é possível entender a independência de  $\varphi$  com a temperatura para um sistema com desordem energética usando as probabilidades médias de salto. Esse resultado foi apresentado na seção 4.2 (veja figuras 4.17, 4.18 e 4.19). Como dissemos, quando a escala de desordem energética é grande comparada com a energia térmica então o processo de dissociação se torna independente da temperatura. Analisando os resultados da figura 5.8 para as probabilidades médias de salto ( $\langle p_i, i + 1 \rangle$ ) em função da posição do sítio ( $i$ ) e da temperatura, podemos notar que quanto maior o valor de  $\sigma$  menos  $\langle p_i, i + 1 \rangle$  dependerá da temperatura. Então, essa independência de  $\langle p_i, i + 1 \rangle$  com a temperatura implica na independência de  $\varphi$  com a temperatura.

As análises qualitativas acima descritas foram feitas para o caso 1D. O mecanismo de *random walk* em sistemas com mais dimensões torna-se mais complicado, pois a partícula pode se mover de formas diferentes e mais complexas. Apesar disso, essa análise simplificada em 1D também é capaz de explicar qualitativamente os comportamentos típicos para



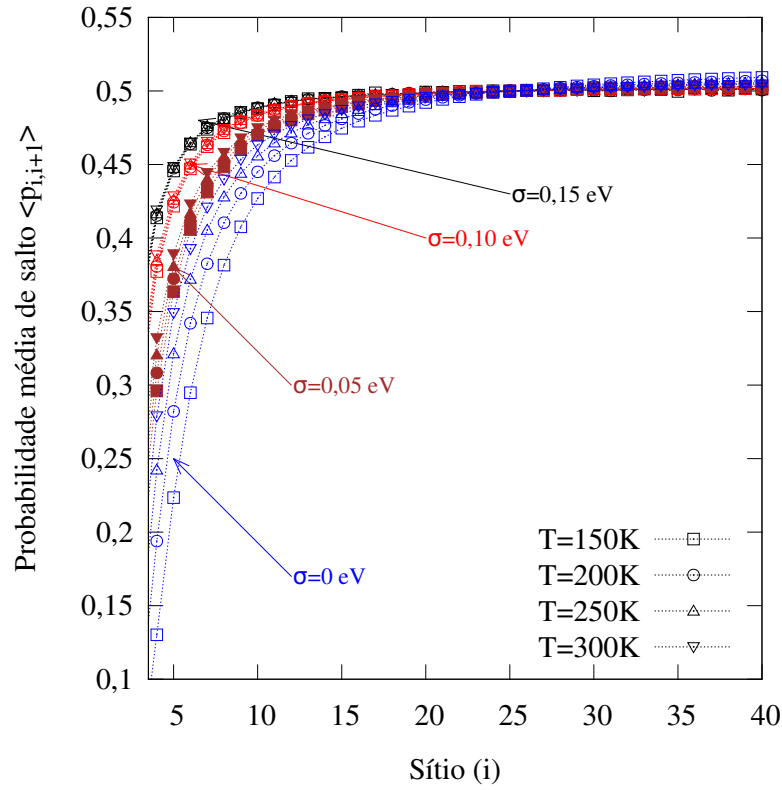


Figura 5.8: Probabilidade média de salto  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  em função da posição do sítio  $i$  para diferentes temperaturas e diferentes valores de  $\sigma$ . Os símbolos na legenda fornecem os valores da temperatura e as cores distinguem os valores de  $\sigma$ .

os casos 2D e 3D, pois os resultados para  $\varphi$  nas três dimensões são inteiramente análogos.

## 5.2 Distâncias Médias

Para investigar a influência de  $\sigma$  no movimento da partícula, que está sob a ação do potencial desordenado, extraímos das simulações computacionais a distância média viajada pela partícula em função da quantidade de passos caminhados. Este resultado é apresentado na figura 5.9. Nota-se que inicialmente, quanto maior a desordem no sistema mais afastada a partícula se mantém, em média, do sítio de recombinação. O perfil muda para tempos (quantidade de passos) mais longos, e o aspecto principal é o de que, nos sistemas mais desordenados, a partícula enfrenta maior dificuldade de se distanciar da região de recombinação (proximidades do sítio em que se encontra a carga oposta). A queda inicial da distância média nos primeiros passos representa a contribuição com maior peso das partículas que atingem a região de recombinação, enquanto o posterior afastamento é composto principalmente pelas partículas que conseguem se distanciar desta região.

Os resultados para a distância média corroboram a análise feita por meio das probabi-

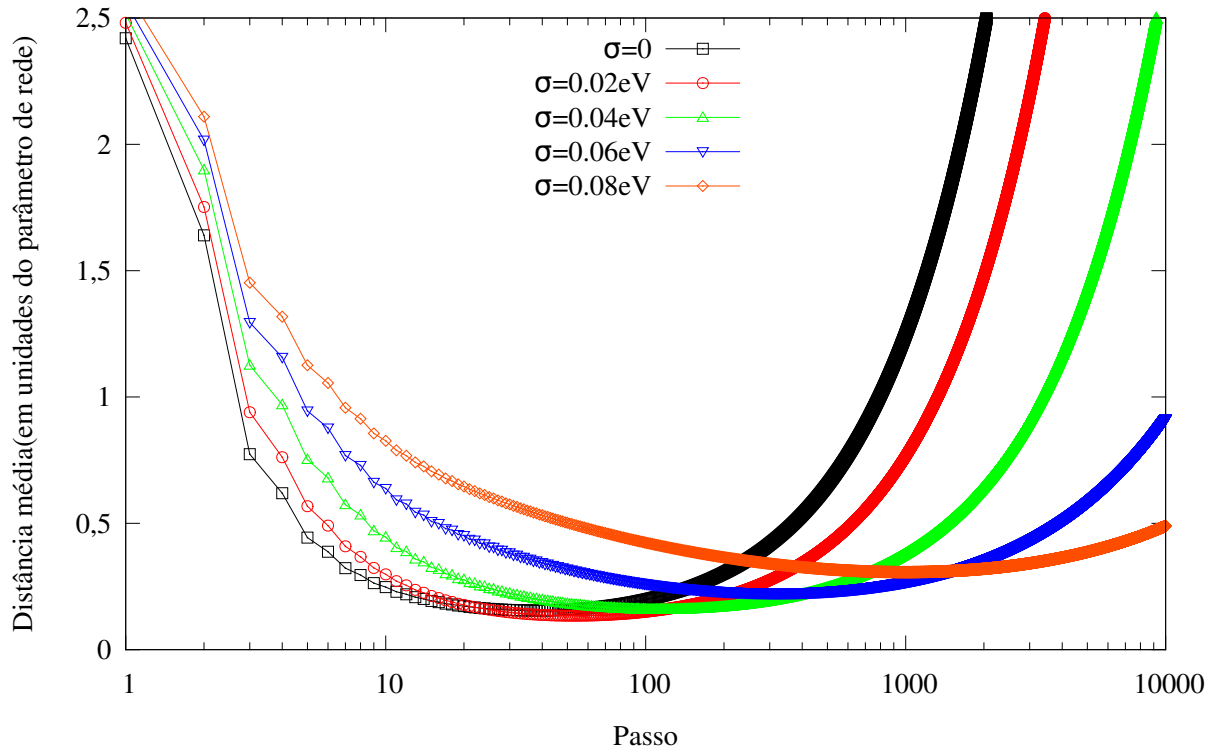


Figura 5.9: Distância média em função do número de passos para o caso em 1D.

lidades médias de salto  $\langle p_{i,i+1} \rangle$ . Inicialmente nas proximidades da região de recombinação um  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  maior garante uma distância maior. Conforme a partícula tem a chance de se afastar mais para uma quantidade maior de passos o outro aspecto de  $\langle p_{i,i+1} \rangle$  (devido os efeitos da desordem) toma conta. Este último, é o efeito negativo do aumento da desordem sobre  $\langle p_{i,i+1} \rangle$ . A partícula apresenta então uma dificuldade maior de se afastar quanto maior for  $\sigma$ . Com isso, temos novamente uma análise qualitativa do processo. Enquanto os efeitos da desordem em manter a partícula mais afastada da região de recombinação, nas proximidades da mesma, não tiver maior peso do que os efeitos adversos de  $\sigma$  em impedir o afastamento da partícula em regiões mais distantes, então o aumento de  $\sigma$  acaba produzindo uma diminuição de  $\varphi$ .

### 5.3 Uma possível aplicação

Através dos resultados obtidos para  $\varphi$  e das análises das probabilidades médias de salto apresentadas nesta seção, propomos uma possível aplicação prática dos nossos resultados. Se for possível construir um sistema com o grau de desordem ajustável então poder-se-ia explorar os efeitos da desordem antes e após o máximo ( $r_m$ ) da curva de energia potencial. Se a desordem for grande nas proximidades da região de recombinação (antes de  $r_m$ ) então os saltos afastando as cargas serão beneficiados. A desordem deve diminuir gradualmente, para que, ao se afastar da carga oposta, o movimento da partícula seja

facilitado aumentando ainda mais a distância entre as cargas. Isso ocorreria porque pela figura 5.3, após o máximo  $r_m$ , quanto menor a desordem mais o processo de dissociação é favorecido. A figura 5.10 ilustra esta ideia.

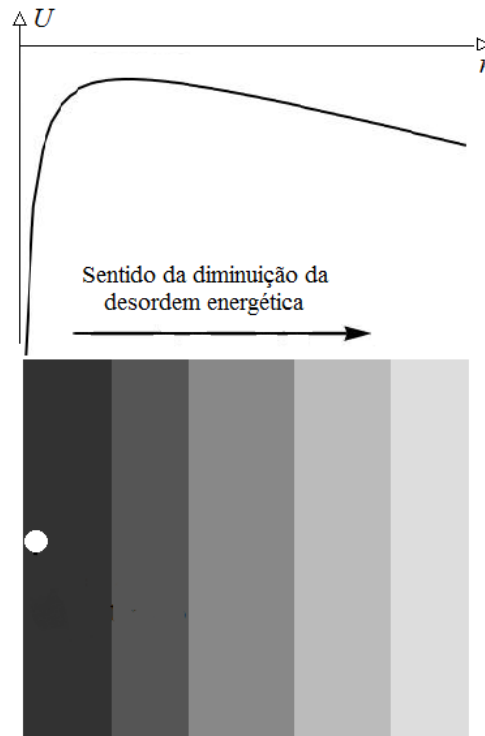


Figura 5.10: Sistema cujo grau de desordem ( $\sigma$ ) diminui gradualmente a partir da região de recombinação na direção do campo elétrico externo. A região de recombinação (carga positiva fixa) é representada pelo círculo branco. A variação de cores indica que a desordem diminui do tom mais escuro para o mais claro. A curva superior é a curva de energia potencial à qual a carga negativa que se movimenta está submetida.

Dessa forma, se fosse possível construir tal sistema, os efeitos da desordem energética poderiam ser explorados para aumentar a taxa de separação de pares elétron-buraco em dispositivos fotovoltaicos baseados em sistemas orgânicos amorfos.

## Considerações Finais

Os resultados que apresentamos revelam que a desordem energética pode produzir diversos efeitos sobre a probabilidade de dissociação. Estes efeitos acabam dependendo de vários parâmetros do sistema como a temperatura e o campo elétrico externo aplicado. Podemos destacar o surgimento do mínimo em  $\varphi$  para um campo externo não muito intenso. Este mínimo apareceu nas diferentes faixas de temperatura testadas. Em estudos passados [6, 7] apenas a influência positiva da desordem para o processo de separação de cargas foi reportada. O argumento utilizado para justificar este fato foi a existência de um nível de energia especial dentro da DOS gaussiana, a energia de transporte  $\epsilon_t$ . Como vimos, o conceito de  $\epsilon_t$  em uma DOS gaussiana se tornou um tanto controverso [1, 58] e o argumento para justificar uma influência puramente positiva da desordem, da forma como foi exposto na ref. [6], acaba não dando conta dos resultados que foram obtidos no presente trabalho. De fato, o que se observa é que a desordem passa a influenciar positivamente o processo de dissociação somente quando  $\sigma$  é ligeiramente maior do que a energia térmica  $k_B T$ . Este resultado se comprovou no caso unidimensional através do modelo de Rubel e também do nosso modelo. Também os casos 2D e 3D, tratados através de simulações computacionais, demonstraram um comportamento similar.

Em resumo, conseguimos constatar três comportamentos distintos para a probabilidade de dissociação  $\varphi$  em função do desvio padrão da distribuição,  $\sigma$ , que representa a escala de desordem energética do sistema. Como vimos, estes comportamentos podem ser associados com a posição inicial da partícula,  $r_o$ , em relação ao máximo da energia potencial (sem desordem),  $r_m$ . Assim,  $\varphi$  apresenta um mínimo como função de  $\sigma$  quando  $r_o < r_m$ , um máximo quando  $r_o \approx r_m$  e um decaimento monotônico quando  $r_o > r_m$ .

Encontramos através das médias configuracionais das probabilidades de salto e da distância (em função da quantidade de passos) uma explicação qualitativa para os nossos resultados. Pudemos ver que o balanço entre as contribuições positiva e negativa da desordem energética antes e depois do máximo da energia potencial, respectivamente, pro-

porciona uma contribuição global que pode ser positiva ou negativa para a probabilidade  $\varphi$  com o aumento de  $\sigma$ .

Destacamos ainda o modelo alternativo que nós propomos para o caso unidimensional. Pôde-se notar que uma descrição bem mais simplificada do processo, quando comparado ao modelo de Rubel, forneceu os mesmos resultados.

As conclusões que tiramos das probabilidades médias de salto forneceram a ideia para uma aplicação prática dos diversos efeitos observados em  $\varphi$ . Um material com o grau de desordem variável, com a desordem diminuindo a partir da região de recombinação (na direção do campo externo e no sentido de afastar as cargas) facilitaria o processo de dissociação. Com isso, seria possível aperfeiçoar a eficiência de um dispositivo fotovoltaico.

## 6.1 Trabalhos Futuros

Podemos destacar alguns trabalhos que gostaríamos de realizar dentro do contexto do estudo apresentado.

- Levar em conta a desordem posicional da rede de sítios;
- Incluir efeitos de correlação energética entre os sítios. Este efeito se mostrou de grande importância na descrição da mobilidade em um sistema desordenado [59–61];
- Incluir a configuração doador-aceitador explicitamente nas simulações e verificar os efeitos da desordem energética como tratamos neste trabalho. Podemos simular também o passeio dos dois portadores de carga com já foi feito na literatura [56] e verificar de forma precisa a influência de  $\sigma$  para este caso.
- Testar outras formas de taxa de *hopping*: taxa de Marcus [2, 39];
- Introduzir regiões com desordens diferentes e verificar os efeitos sobre a probabilidade de dissociação;
- Estudar os efeitos da desordem na injeção de portadores de carga em interfaces metal-semicondutor.

## Análise de incertezas nos resultados obtidos através das simulações

Seja  $\xi$  uma variável aleatória discreta cuja representação é dada por [42]:

$$\xi = \begin{pmatrix} x_r & x_d \\ P_r & P_d \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

A notação empregada na expressão (A.1) significa que  $\xi$  poderá assumir o valor  $x_r$  e a probabilidade dessa ocorrência é  $P_r$ , caso contrário assumirá o valor  $x_d$  com probabilidade  $P_d$ . Isto significa que a variável aleatória pode assumir um dos valores,  $x_r$  ou  $x_d$ , com suas respectivas probabilidades de ocorrência (estamos levando em conta ainda que a probabilidade total está normalizada:  $P_r + P_d = 1$ ).

Vamos fazer

$$x_r = 0 \quad \text{e} \quad x_d = 1, \quad (\text{A.2})$$

dessa forma a variável aleatória  $\xi$  apresenta as seguintes características:

- Média:

$$\begin{aligned} \langle \xi \rangle &= x_r P_r + x_d P_d \\ \langle \xi \rangle &= P_d \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

- Média quadrática:

$$\begin{aligned} \langle \xi^2 \rangle &= x_r^2 P_r + x_d^2 P_d \\ \langle \xi^2 \rangle &= P_d \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

- Variância:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2 \\ \sigma^2 &= P_d - P_d^2 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

- Desvio padrão:

$$\sigma = \sqrt{P_d - P_d^2} \quad (\text{A.6})$$

Se a variável  $\xi$  é obtida  $N_t$  vezes (através de simulações, por exemplo) então o valor médio  $\varphi$  desses resultados é

$$\varphi = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_i, \quad (\text{A.7})$$

onde  $\xi_i$  é uma nova variável aleatória distribuída da mesma forma que  $\xi$ . O teorema do limite central estabelece que, quando  $N \rightarrow \infty$ , a distribuição  $p(\varphi)$  (densidade de probabilidade) de uma série de medidas da média  $\varphi$  será dada por

$$p(\varphi) = \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma^2}} \exp \left[ -\frac{N(\varphi - \langle \xi \rangle)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (\text{A.8})$$

isto é, uma distribuição normal com média  $\langle \xi \rangle$  (expressão (A.3)) e desvio padrão  $\Sigma$  dado por

$$\Sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.9})$$

(com  $\sigma$  dado pela expressão (A.6)). A expressão (A.8) pode ser reescrita como

$$p(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\Sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(\varphi - \langle \xi \rangle)^2}{2\Sigma^2} \right], \quad (\text{A.10})$$

Podemos calcular a probabilidade total dos valores de  $\varphi$  distribuírem-se num dado intervalo em torno da média  $\langle \xi \rangle$ . Essa probabilidade total é calculada como

$$\mathbf{P} \{ \langle \xi \rangle - \delta\Sigma < \varphi < \langle \xi \rangle + \delta\Sigma \} = \int_{\langle \xi \rangle - \delta\Sigma}^{\langle \xi \rangle + \delta\Sigma} p(\varphi) d\varphi, \quad (\text{A.11})$$

onde o intervalo em torno de  $\langle \xi \rangle$  foi escolhido em termos do desvio  $\Sigma$ , portanto  $\delta$  é apenas um fator multiplicativo. Por exemplo, se  $\delta = 3$  sabe-se que

$$\mathbf{P} \{ \langle \xi \rangle - 3\Sigma < \varphi < \langle \xi \rangle + 3\Sigma \} = 0,997, \quad (\text{A.12})$$

independente dos valores de  $\langle \xi \rangle$  e  $\Sigma$ . O resultado da expressão (A.12) significa que o desvio de  $\varphi$  com respeito a  $\langle \xi \rangle$  estará com 99,7% de chances dentro do intervalo  $(\langle \xi \rangle - 3\Sigma < \varphi < \langle \xi \rangle + 3\Sigma)$  (regra dos 3 “*sigmas*”). Isto significa que a incerteza  $\Delta\varphi$  numa determinação de  $\varphi$  pode ser estimada por

$$\Delta\varphi = 3\Sigma. \quad (\text{A.13})$$

O desvio relativo ou incerteza relativa com respeito a média  $\langle \xi \rangle$  é

$$\frac{\Delta \varphi}{\langle \xi \rangle} = \frac{3\Sigma}{\langle \xi \rangle}. \quad (\text{A.14})$$

Se substituirmos as expressões (A.4), (A.6) e (A.9) na equação (A.14) teremos

$$\frac{\Delta \varphi}{P_d} = 3\sqrt{\frac{1 - P_d}{NP_d}}. \quad (\text{A.15})$$

Podemos ver que, através desta última expressão, para diminuir a incerteza relativa em uma casa decimal devemos aumentar 100 vezes o número de experiências  $N_t$  pois  $\Delta \varphi \sim N^{-\frac{1}{2}}$ . Introduzindo o valor  $N_d = NP_d$ , que representa o número de experiências onde a variável  $\xi$  assume o valor  $x_d$  (ver equação (A.1)), teremos:

$$\frac{\Delta \varphi}{P_d} = 3\sqrt{\frac{1 - P_d}{N_d}} \quad (\text{A.16})$$

Agora se associarmos a variável aleatória  $\xi$  (expressões (A.1) e (A.2)) ao resultado de uma dada realização de nossas simulações de Monte Carlo, a expressão (A.16) é uma estimativa para o erro das simulações. Com efeito, os eventos de dissociação e recombinação são representados por  $\xi = x_d = 1$  e  $\xi = x_r = 0$ , respectivamente. O valor para a probabilidade  $\varphi$  obtido após  $N_t$  testes é da mesma forma dado pela expressão (A.7).

Para testar a equação (A.16) geramos duas séries de valores para  $\varphi$  (sem desordem energética). Primeiro geramos 3000 pontos utilizando  $N_t = N_1 = 10000$  e depois mais 3000 utilizando  $N_t = N_2 = 1000000$ , ou seja,  $N_2 = 100N_1$ . Os resultados são apresentados nas figuras A.1 e A.2.

Os histogramas apresentados nas figuras revelam o perfil normal da distribuição de resultados conforme previsto pelo teorema do limite central. A análise dos resultados das figuras A.1 e A.2 é apresentada na tabela A.1, onde  $\Delta \varphi$  representa o desvio padrão dos 3000 valores calculados utilizando para cada valor os  $N_t$  testes,  $\langle \varphi \rangle$  é a média dos 3000 valores e a razão entre  $\Delta \varphi$  e  $\langle \varphi \rangle$  representa a incerteza relativa, ou seja, o erro relativo do resultado final é a razão entre o desvio padrão e a média dos 3000 valores obtidos.

$N_t$	$\Delta \varphi$	$\langle \varphi \rangle$	$\frac{\Delta \varphi}{\langle \varphi \rangle}$
10000	$8,6903 \times 10^{-4}$	0,00758947	11,45%
1000000	$8,81304 \times 10^{-5}$	0,00759999	1,16%

Tabela A.1: Análise dos resultados apresentados nas figuras A.1 e A.2.  $\Delta \varphi$  representa o desvio padrão dos 3000 valores calculados utilizando para cada valor os  $N_t$  testes,  $\langle \varphi \rangle$  é a média dos 3000 valores e a razão entre  $\Delta \varphi$  e  $\langle \varphi \rangle$  representa a incerteza relativa.

A tabela A.1 apresenta a incerteza em  $\langle \varphi \rangle \approx P_d$  obtida numericamente, vamos agora utilizar



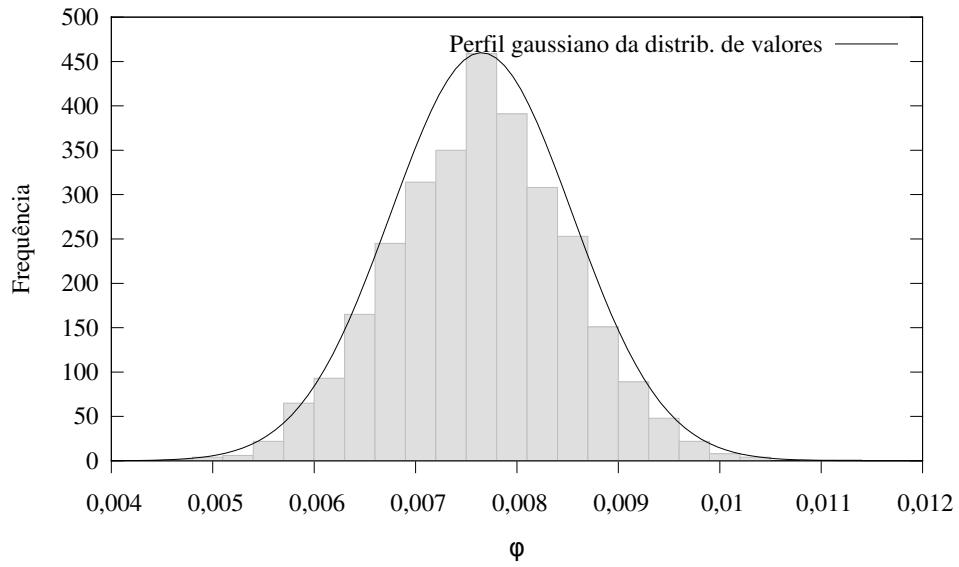


Figura A.1: Histograma de valores de  $\varphi$  obtidos através de simulações utilizando  $N_t = 10000$  calculados através da expressão (A.7).

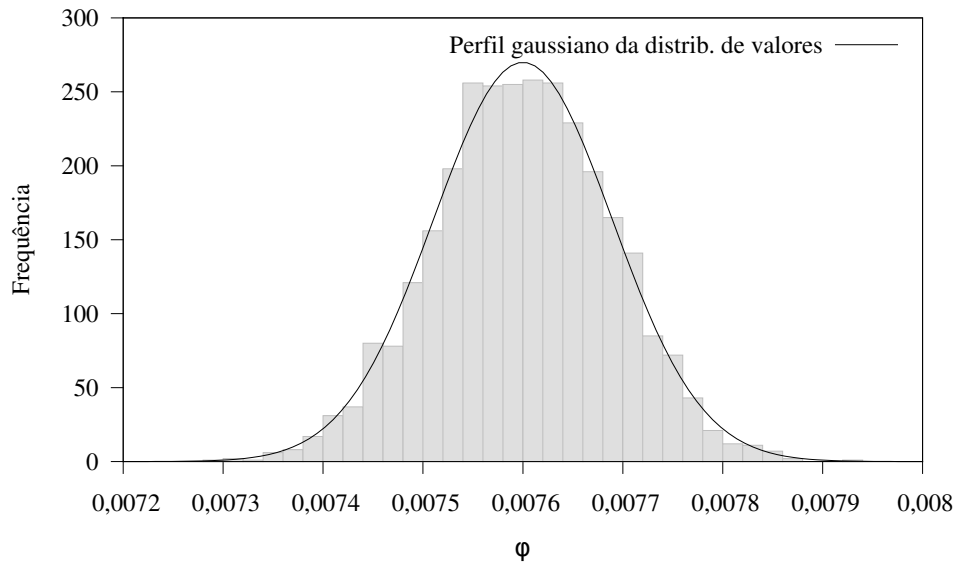


Figura A.2: Histograma de valores de  $\varphi$  obtidos através de simulações utilizando  $N_t = 1000000$  calculados através da expressão (A.7).

o resultado teórico dado pela equação (A.16) e comparar as duas análises. Vamos utilizar para os dois valores de  $N_t$  o seguinte resultado:  $\langle \varphi \rangle = P_d = 0,0076$ . Introduzindo então os valores adequados na equação (A.16) e ignorando o fator 3, assim como fizemos com os resultados da tabela A.1 (não vamos utilizar a *regra dos três sigmas* que garante maior acuracidade), teremos:

- $N_t = 10000 \rightarrow N_d = 76, \langle \varphi \rangle = 0,0076$ :

$$\frac{\Delta \varphi}{\langle \varphi \rangle} = \sqrt{\frac{1 - \langle \varphi \rangle}{N_d}}$$

$$\frac{\Delta \varphi}{\langle \varphi \rangle} = 11,42\%$$

- $N_t = 1000000 \rightarrow N_d = 7600, \langle \varphi \rangle = 0,0076$ :

$$\frac{\Delta \varphi}{\langle \varphi \rangle} = \sqrt{\frac{1 - \langle \varphi \rangle}{N_d}}$$

$$\frac{\Delta \varphi}{\langle \varphi \rangle} = 1,142\%$$

Podemos ver que os resultados fornecidos pela equação (A.16) são bem próximos aos resultados numéricos. Essa coincidência de valores garante que é adequado utilizar a equação (A.16) para estimar o erro no valor obtido em uma dada simulação. Com isso não é necessário repetir a simulação de  $N_t$  testes diversas vezes para obter o desvio dos resultados, basta fazer uma bateria de  $N_t$  testes e calcular o desvio utilizando a equação (A.16), substituindo  $P_d$  por  $\varphi$ . Aumenta-se o valor de  $N_t$  de acordo com a precisão necessária.

A expressão (3.3) é a equação (A.16) fazendo  $P_d \approx \varphi$  com  $\varphi$  o resultado final de uma simulação com  $N_t$  testes. Trocamos o valor 3 na expressão (A.16) por  $\delta$  para ajustar melhor a incerteza em cada situação.

## O Conceito da Energia de Transporte

O transporte de portadores de carga em semicondutores desordenados (orgânicos e inorgânicos) é caracterizado por *hopping* entre estados localizados e não pelo transporte através de estados estendidos ou bandas como em sistemas cristalinos [1]. O nível que separa os dois regimes de transporte é chamado de borda da mobilidade [62]. No caso inorgânico o transporte por estados delocalizados, ou seja, abaixo da borda da mobilidade (para elétrons), ocorre geralmente para temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente, enquanto que no caso orgânico acredita-se que o mecanismo de transporte por estados localizados domine em todas as faixas de temperatura.

Dentro do regime de *hopping* por estados localizados existem dois processos que podem ser dominantes: os saltos entre vizinhos mais próximos (do inglês *nearest neighbors - NN*) e saltos em distâncias variadas (do inglês *variable-range hopping - VRH*). O fator determinante no domínio de um dos processos é o balanço entre a energia térmica frente à escala de desordem energética do sistema e o processo de tunelamento que depende da distância entre os estados localizados. Por exemplo, se a escala de energia do sistema for irrelevante quando comparada com a energia térmica, então o processo dominante será o de saltos entre primeiros vizinhos [1].

Em sistema inorgânicos a densidade de estados localizados (DOS) é caracterizada por uma distribuição exponencial de energias [1]. Dentro de sistemas caracterizados por este tipo de distribuição um nível de energia demonstrou possuir um papel crucial para o transporte por *hopping* de elétrons via estados localizados. Os primeiros a reconhecerem este fato foram Grünewald e Thomas em 1979 [63]. Eles realizaram uma análise numérica da condutividade de equilíbrio no regime VRH. Posteriormente, em 1985 Shapiro e Adler [64] chegaram a mesma conclusão de que a vizinhança de um certo nível de energia domina o transporte por *hopping*.

De maneira independente, em 1985 Monroe [65] demonstrou a existência de um nível de energia especial para a DOS exponencial no regime VRH. Este nível foi chamado de

**energia de transporte**, e o seu papel consiste em otimizar as taxas de *hopping* de estados mais profundos da DOS para estados mais rasos. Dessa forma, o nível de transporte acaba assumindo o papel da borda de mobilidade e sendo o parâmetro responsável pelas características do transporte de carga pelos estados localizados naqueles sistemas desordenados [1, 66]. Os resultados de Monroe coincidiram com o nível de energia descrito por Grünewald e Thomas [63] e por Shapiro e Adler [64].

A DOS em sistemas orgânicos é normalmente caracterizada por uma distribuição gaussiana de energias [4], e o conceito de energia de transporte nestes sistemas a princípio não teve a mesma caracterização analítica dada a DOS exponencial. A caracterização dada foi através de simulações de Monte Carlo em 1995 por Hartenstein e Bässler [67]. Os autores receberam algumas críticas por afirmarem que o conceito de energia de transporte no sentido de VRH não era aplicável a uma DOS gaussiana [66, 68]. Além disso, os autores argumentaram que uma solução analítica não era possível para uma distribuição gaussiana de energias. Os autores chegaram a uma expressão para a energia de transporte baseados no que era conhecido a respeito dos mecanismos de transporte em uma DOS gaussiana. Primeiramente, uma partícula que relaxa energeticamente atingirá uma energia de equilíbrio ( $\langle\epsilon_\infty\rangle$ ) dada por [1, 4, 69]

$$\langle\epsilon_\infty\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g(\epsilon) \exp(-\epsilon/k_B T) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) \exp(-\epsilon/k_B T) d\epsilon} = -\frac{\sigma^2}{k_B T}, \quad (\text{B.1})$$

onde,  $g(\epsilon)$  é a função de distribuição gaussiana caracterizada pela variância  $\sigma^2$ . Além disso, no limite de tempos longos a densidade de estados ocupados pela partícula também será uma gaussiana com desvio  $\sigma$ , porém com centro (média) em  $\langle\epsilon_\infty\rangle$ . Em segundo lugar, trabalhos de simulações de Monte Carlo forneciam uma mobilidade ( $\mu$ ) para um sistema desordenado (em um regime independente do campo elétrico externo aplicado e baixa concentração volumétrica de cargas) na forma [4, 58, 67, 70]

$$\mu \propto \exp \left[ -C \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right], \quad (\text{B.2})$$

com  $C \simeq 4/9$ , ou seja, uma mobilidade com ativação térmica caracterizada pela energia de ativação  $C\sigma^2/k_B T$ . Baseando-se nesses fatos, argumentou-se [67] que a energia de ativação para o transporte da partícula deve ser tal que

$$\epsilon_t = \langle\epsilon_\infty\rangle + C\sigma^2/k_B T = -\frac{5}{9} \frac{\sigma^2}{k_B T}. \quad (\text{B.3})$$

Pouco tempo após essa abordagem por simulações, em 1997 Baranovskii e colaboradores [66] demonstraram analiticamente que é possível obter o nível de energia de transporte para uma DOS gaussiana através do mesmo formalismo utilizado no caso da DOS expo-

nencial.

Os argumentos para obtenção de  $\epsilon_t$  (expressão (B.3)) feitos por Hartenstein e Bäessler também receberam diversas outras críticas [58, 66, 70]. Em especial a utilização da expressão para a mobilidade na equação (B.2) considerando o coeficiente  $C$  como um parâmetro universal sem levar em conta outras grandezas como, por exemplo, a concentração total de estados  $N$ . Ainda, um dos procedimentos utilizados na obtenção do coeficiente  $C$  foi a média configuracional das taxas de *hopping* [69, 71], e este procedimento é negligente com a natureza do processo VRH pois elimina a dependência entre as distâncias e as energias destas taxas [1, 58, 72, 73]. Posteriormente, em 2001 Arkhipov e colaboradores [74] determinaram por uma abordagem analítica distinta que a energia de transporte deve ser distinguida da energia para saltos mais prováveis dentro da DOS.

## B.1 DOS Exponencial

Seguindo os passos de Monroe [65, 66] vamos primeiramente demonstrar como o nível de transporte  $\epsilon_t$  pode ser obtido para uma DOS exponencial. Como dissemos, o nível que separa a região de estados localizados da região de estados estendidos é a borda da mobilidade. No caso inorgânico a função de distribuição de energia dos estados localizados é assumida exponencial com o nível 0 correspondendo a borda da mobilidade. Assume-se que as energias  $\epsilon$  são positivas a partir da borda da mobilidade, crescendo para estados mais profundos. Com isso, a função de distribuição se escreve como

$$g(\epsilon) = \frac{N_o}{\epsilon_o} \exp\left(-\frac{\epsilon}{\epsilon_o}\right), \quad (\text{B.4})$$

onde  $N_o$  é a concentração total de estados localizados e  $\epsilon_o$  determina a escala de energia da distribuição. Na figura B.1 (esquerda) temos uma representação desta função de distribuição de valores de energia dos estados localizados.

Monroe mostrou que um elétron iniciando um processo de relaxação a partir da borda da mobilidade preferencialmente realiza uma série de saltos para energias mais profundas. Porém, esse comportamento muda drasticamente na proximidade de um nível de energia particular  $\epsilon_t$  (energia de transporte). Este nível  $\epsilon_t$  passa a fazer o papel da borda da mobilidade e dessa forma, sempre que um elétron salta para um estado mais profundo ele acaba saltando novamente para  $\epsilon_t$  antes de saltar para um novo estado. Uma ilustração desse processo é exibida na figura B.1 (direita).

Para obter  $\epsilon_t$  partimos do processo VRH, considerando que em média é possível encontrar pelo menos um par de estados localizados (sítios) dentro de um volume  $4\pi r^3/3$  e com diferença de energias num intervalo  $[a, b]$  [1, 62, 66, 67]. A condição que representa

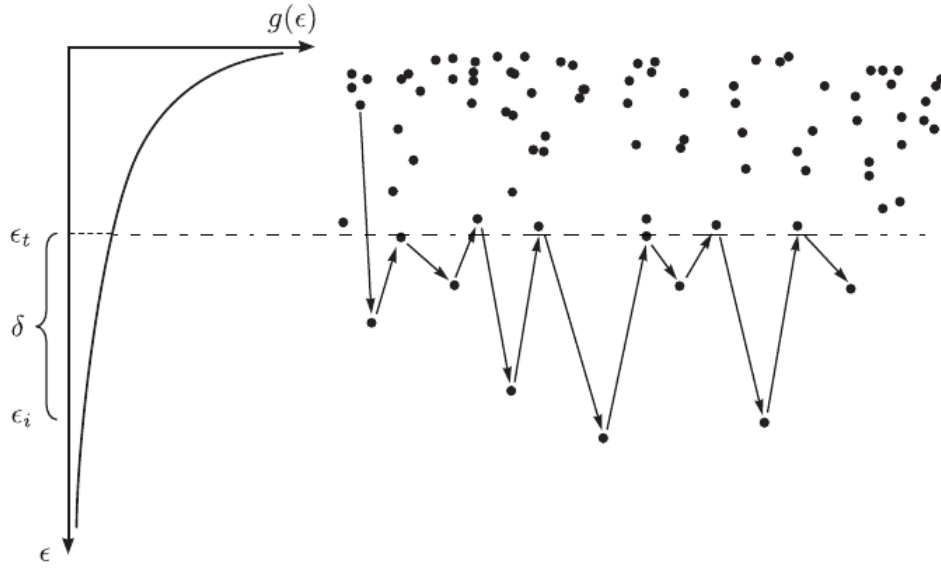


Figura B.1: (Direita) Representação da DOS exponencial. (Esquerda) Relaxação na DOS exponencial. Um portador de carga que inicia seu movimento em estados mais rasos, tende a relaxar para estados mais profundos. Porém, nas proximidades do nível  $\epsilon_t$  as transições de estados mais profundos  $\epsilon_i$  para estados mais rasos ocorrem para o nível  $\epsilon_t$ . Uma transição entre dois estados  $\epsilon_i$  quaisquer acaba tendo a participação de  $\epsilon_t$ . Figura adaptada da referência [1].

essa probabilidade se escreve como

$$\frac{4\pi r^3}{3} \int_a^b g(\epsilon) d\epsilon = 1. \quad (\text{B.5})$$

Relembrando que a taxa de *hopping* que estamos utilizando é a seguinte

$$\nu_{ij} = \nu_o \exp \left( -\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{\epsilon_i - \epsilon_j + |\epsilon_j - \epsilon_i|}{2k_B T} \right), \quad (\text{B.6})$$

representando um salto do estado (sítio)  $i$  para o estado  $j$ . A diferença no caso que estamos considerando agora reside no fato de que estados mais energéticos são os estados mais profundos da DOS (expressão B.4). Vamos considerar que  $k_B T < \epsilon_o$ , ou seja, a energia térmica é menor do que a escala de energia da distribuição (expressão B.4), pois como dissemos acima, o regime VRH vale enquanto a escala energia do sistema é maior do que a energia térmica. Primeiramente, se temos uma transição  $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_j$  com  $\epsilon_j > \epsilon_i$  ( $\epsilon_j$  mais profundo), então da taxa (B.6) a taxa de transição típica para estados mais profundos pode ser escrita como

$$\nu_{\downarrow} = \nu_o \exp \left[ -\frac{2r(\epsilon_i)}{\alpha} \right], \quad (\text{B.7})$$

onde  $r(\epsilon_i)$  representa a distância média entre o estado de partida  $\epsilon_i$  e qualquer estado

mais profundo  $\epsilon_j$  ( $\epsilon_j > \epsilon_i$ ). Da equação (B.5) teremos

$$r(\epsilon_i) = \left[ \frac{4\pi}{3} \int_{\epsilon_i}^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.8})$$

Substituindo (B.4) nesta ultima expressão teremos

$$r(\epsilon_i) = \left( \frac{3}{4\pi N_o} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left( \frac{\epsilon_i}{3\epsilon_o} \right). \quad (\text{B.9})$$

Agora vamos considerar a transição  $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_j$  com  $\epsilon_j < \epsilon_i$ , ou seja, o salto de um estado mais profundo  $\epsilon_i$  para um estado mais raso  $\epsilon_j$ . A taxa típica desta transição é função da energia do sítio alvo ( $\epsilon_j$ ) e da diferença de energia  $\delta$  ( $\delta = \epsilon_i - \epsilon_j$ ), pois queremos saber se há um nível alvo preferencial neste caso. Com isso, partindo da expressão (B.6) a taxa de *hopping* típica para esta transição se escreve da seguinte forma

$$\nu_{\uparrow} = \nu_o \exp \left[ -\frac{2r(\epsilon_i - \delta)}{\alpha} - \frac{\delta}{k_B T} \right]. \quad (\text{B.10})$$

Desejamos obter uma diferença de energia  $\delta$  que maximize a transição típica  $\nu_{\uparrow}$  para uma dada temperatura  $T$ , para isso devemos ter

$$\frac{\partial \nu_{\uparrow}(\epsilon_i, \delta)}{\partial \delta} = 0. \quad (\text{B.11})$$

Substituindo as equações (B.10) e (B.9) na equação (B.11) teremos

$$\frac{\partial}{\partial \delta} \left\{ \nu_o \exp \left[ -\frac{2}{\alpha} \left( \frac{3}{4\pi N_o} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left( \frac{\epsilon_i - \delta}{3\epsilon_o} \right) - \frac{\delta}{k_B T} \right] \right\} = 0$$

$$\frac{2}{3\alpha\epsilon_o} \left( \frac{3}{4\pi N_o} \right)^{\frac{1}{3}} \exp \left( \frac{\epsilon_i - \delta}{3\epsilon_o} \right) - \frac{1}{k_B T} = 0,$$

que fornece

$$\delta = \epsilon_i - 3\epsilon_o \ln \left[ \left( \frac{4\pi N_o}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3\alpha\epsilon_o}{2k_B T} \right]. \quad (\text{B.12})$$

Dessa forma, pela definição de  $\delta$  devemos ter

$$\epsilon_t = 3\epsilon_o \ln \left[ \left( \frac{4\pi N_o}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{3\alpha\epsilon_o}{2k_B T} \right], \quad (\text{B.13})$$

ou seja, a energia de transporte é o nível que maximiza  $\nu_{\uparrow}$ .

Podemos ver através da equação (B.12) que os saltos mais rápidos ocorrem para a vizinhança de  $\epsilon_t$  independente da energia inicial  $\epsilon_i$ , com a condição de que  $\epsilon_i$  seja mais

profundo na DOS ( $\delta \geq 0$ ). Com a condição de que as taxas de *hopping* para estados próximos a  $\epsilon_t$  difiram em menos de um fator  $e$  (base do logaritmo natural) da taxa máxima, encontra-se a dispersão  $W$  para o valor de  $\epsilon_t$  [1, 66]

$$W = \sqrt{6\epsilon_o k_B T}. \quad (\text{B.14})$$

Para estados mais rasos, onde  $\epsilon_i \leq \epsilon_t$ , em média os saltos mais rápidos são para baixo e ocorrem tipicamente entre estados localizados mais próximos espacialmente com a taxa determinada pelas equações (B.7) e (B.9). Estes resultados corroboram o esquema qualitativo apresentado na figura B.1.

## B.2 DOS Gaussiana

Vimos que o argumento apresentado previamente na literatura [67] para descrever a energia de transporte em uma densidade de estados localizados gaussiana (a DOS geralmente aceita em sistemas orgânicos amorfos) baseou-se simplesmente em um processo de ativação térmica (ver página 73) e também em resultados baseados no princípio de tomar a média configuracional das taxas [69, 71] (para uma crítica completa a respeito deste último procedimento veja [1], onde destaca-se o fato de que um ingrediente essencial para uma teoria de transporte por *hopping* é que não se leve em conta a média configuracional das taxas, pois para o processo de transporte por *hopping* as taxas de saltos “mais difíceis” podem ser as mais relevantes). Mas, como descrevemos acima este procedimento é negligente pois o transporte por *hopping* entre estados localizados em sistemas desordenados não é simplesmente um processo de ativação térmica, mas também é caracterizado pelo tunelamento no espaço entre os estados inicial e final. Assim, o balanço entre as dependências energética e posicional nas probabilidades de transição é que determina no processo de transporte por *hopping* no regime VRH.

Vamos mostrar agora que uma energia de transporte pode ser obtida para a DOS gaussiana no mesmo sentido da DOS exponencial, e utilizando o mesmo formalismo matemático. Esta derivação foi feita primeiramente em [66], mas pode ser encontrada também em [1, 58, 70].

A DOS gaussiana é representada pela seguinte distribuição

$$g(\epsilon) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right), \quad (\text{B.15})$$

onde  $N$  é a densidade volumétrica de estados e  $\sigma$  representa o desvio da distribuição de valores de energia  $\epsilon$ , onde agora estados mais profundos da DOS são representados por energias negativas (convenção diferente da adotada para a DOS exponencial). A taxa de



salto de um estado (sítio)  $i$  com energia  $\epsilon_i$  para um estado  $j$  com energia  $\epsilon_j$  é dada por

$$\nu_{ij} = \nu_o \exp \left( -\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i + |\epsilon_j - \epsilon_i|}{2k_B T} \right), \quad (\text{B.16})$$

onde  $r_{ij}$  é a distância espacial entre os dois estados.

A taxa de *hopping* típica para um portador de carga que parte de algum estado  $\epsilon_i$  e realiza saltos para níveis de energia  $\epsilon_j$  mais baixos ( $\epsilon_j < \epsilon_i$ ) é

$$\nu_{\downarrow} = \nu_o \exp \left( -\frac{2r(\epsilon_i)}{\alpha} \right), \quad (\text{B.17})$$

onde

$$r(\epsilon_i) = \left[ \frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^{\epsilon_i} g(\epsilon) d\epsilon \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{B.18})$$

é obtido partindo da expressão (B.5) que representa o fato de ser possível encontrar pelo menos um par de estados com diferença de energia num intervalo  $(-\infty, \epsilon_i]$ .

Para obter a taxa típica de saltos “subindo” em energia, isto é, de um estado  $\epsilon_i$  para um estado  $\epsilon_j$  com  $\epsilon_i < \epsilon_j$ , procedemos da mesma forma. Partimos das equações (B.16) e (B.5) considerando todos os saltos possíveis com energias menores do que  $\epsilon_j$ , dessa forma teremos

$$\nu_{\uparrow} = \nu_o \exp \left[ -\frac{2r(\epsilon_j)}{\alpha} - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T} \right], \quad (\text{B.19})$$

onde

$$r(\epsilon_j) = \left[ \frac{4\pi N}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\epsilon_j/\sqrt{2}\sigma} e^{-x^2} dx \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (\text{B.20})$$

A equação (B.20) é obtida substituindo (B.15) em (B.18).

Agora procedemos da mesma forma que no caso da DOS exponencial. Vamos determinar o nível de energia  $\epsilon_t$  que maximiza a taxa  $\nu_{\uparrow}$ . Dessa forma,

$$\left. \frac{\partial \nu_{\uparrow}}{\partial \epsilon_j} \right|_{\epsilon_j = \epsilon_t} = 0$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \left\{ \nu_o \exp \left[ -\frac{2r(\epsilon_j)}{\alpha} - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T} \right] \right\} \right|_{\epsilon_j = \epsilon_t} = 0,$$

com isso chegamos à

$$\left. \frac{\partial r(\epsilon_j)}{\partial \epsilon_j} \right|_{\epsilon_j = \epsilon_t} = -\frac{\alpha}{2k_B T}. \quad (\text{B.21})$$

Substituindo (B.20) em (B.21) e realizando a derivação, teremos

$$-\frac{1}{3} \left[ \int_{-\infty}^{\epsilon_t/\sqrt{2}\sigma} e^{-x^2} dx \right]^{-\frac{4}{3}} \left( \frac{4\pi N}{3\sqrt{\pi}} \right)^{-\frac{1}{3}} \exp \left( -\frac{\epsilon_t^2}{2\sigma^2} \right) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = -\frac{\alpha}{2k_B T}. \quad (\text{B.22})$$

Após algumas manipulações teremos

$$\exp \left( \frac{x^2}{2} \right) \left( \int_{-\infty}^{x/\sqrt{2}} e^{-t^2} dt \right)^{\frac{4}{3}} = \left( \frac{1}{9\sqrt{2\pi}N\alpha^3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{k_B T}{\sigma}, \quad (\text{B.23})$$

onde  $x = \epsilon_t/\sigma$ .

Denotando a solução da equação (B.23) como  $X(N\alpha^3, k_B T/\sigma)$  então a energia de transporte

$$\epsilon_t = \sigma X(N\alpha^3, k_B T/\sigma) \quad (\text{B.24})$$

representa a nível que maximiza as taxas de *hopping* para uma transição  $\epsilon_i \rightarrow \epsilon_j$  com  $\epsilon_i < \epsilon_j$ . O valor de  $\epsilon_t$  é ainda independente da energia do estado de partida  $\epsilon_i$ . Foi analisado [66] que a dispersão de valores  $W$  de  $\epsilon_t$  também é dada pela expressão (B.14) com a seguinte modificação

$$W = \left( 6\sqrt{2}\sigma k_B T \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.25})$$

Foi demonstrado que esta dispersão é pequena ( $W < \sigma$ ) enquanto  $k_B T < \sigma$  [66].

Com isso, qualitativamente o processo de relaxação de um portador de carga que se inicia em níveis mais elevados da DOS pode ser analisado de forma análoga a DOS exponencial. Inicialmente, em média os saltos são para estados menos energéticos com a taxa típica determinada pelas equações (B.17) e (B.18). A dinâmica do processo muda para estados abaixo de  $\epsilon_t$ . Agora antes de saltar para uma novo estado menos energético a carga prefere saltar para as proximidades de  $\epsilon_t$ . Dessa forma  $\epsilon_t$  passa a assumir o papel da borda da mobilidade como descrevemos acima [58, 65]. Esta análise é ilustrada na figura B.2.

## B.3 A Energia de Transporte e o processo de dissociação

Nesta seção vamos fazer uma análise da influência de  $\sigma$  sobre  $\varphi$  baseada na energia de transporte. Como vimos (veja a página 42) este é o argumento utilizado na literatura [6] para explicar os efeitos da desordem energética sobre o processo de dissociação. O objetivo é utilizar a hipótese da ativação para o transporte feita na referência [6], porém com a expressão modificada (equação B.24) para a energia de transporte.

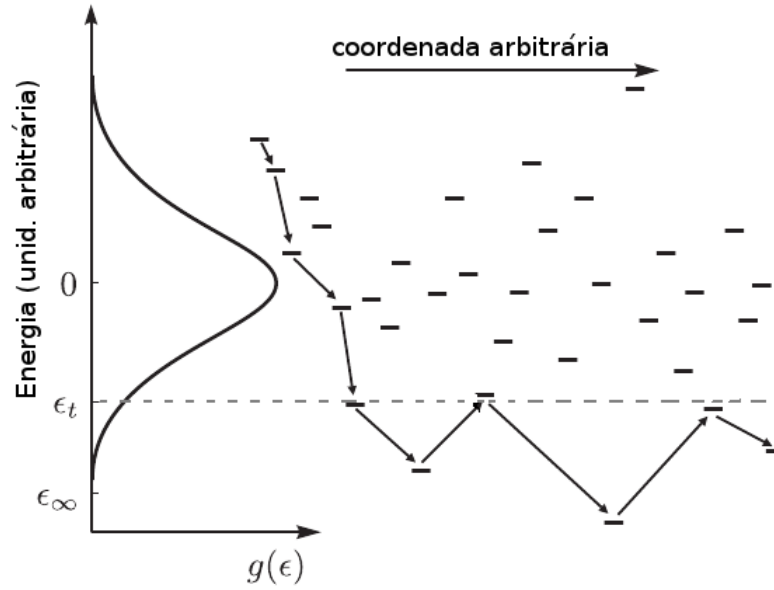


Figura B.2: Esquema para o processo de relaxação na DOS gaussiana.  $\epsilon_t$  é o nível de transporte e  $\epsilon_\infty$  é a energia de equilíbrio (ver expressão (B.1)). Figura adaptada da referência [1].

A energia de transporte é obtida pela seguinte expressão

$$\epsilon_t = \sigma X (N\alpha^3, k_B T / \sigma), \quad (\text{B.26})$$

onde  $X(N\alpha^3, k_B T / \sigma)$  é a solução da seguinte equação

$$\exp\left(\frac{X^2}{2}\right) \left(\int_{-\infty}^{X/\sqrt{2}} e^{-t^2} dt\right)^{\frac{4}{3}} = \left(\frac{1}{9\sqrt{2\pi}N\alpha^3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{k_B T}{\sigma}, \quad (\text{B.27})$$

que pode ser solucionada numericamente. Podemos ver que  $\epsilon_t$  não é simplesmente uma energia de ativação do estado de equilíbrio  $\langle\epsilon_\infty\rangle$  (ver expressão (B.1)) para o estado de transporte, conforme descrito pela equação (4.5), e que também não é independente de outros parâmetros como  $N$ , a densidade volumétrica de estados. Na tabela B.1 apresentamos alguns valores de  $\epsilon_t$  obtidos através das expressões (B.26) e (B.27).

Podemos notar pela tabela B.1 que para pequenos valores de  $\sigma$ ,  $\epsilon_t > 0$ , isto é, localiza-se em estados mais elevados da DOS. O valor de  $\sigma$  em que  $\epsilon_t$  passa a ser negativo depende da temperatura, mas essa mudança ocorre em torno de uma proporção de  $k_B T$ , isto é,

$$\sigma_c \approx \frac{5}{2} k_B T, \quad (\text{B.28})$$

onde  $\sigma_c$  é o valor de  $\sigma$  a partir do qual  $\epsilon_t$  passa a ser negativo. A proporção dada pela expressão (B.28) já foi reportada [66]. Devemos mencionar ainda, o fato de que  $\epsilon_t$  é considerada bem definida apenas enquanto  $k_B T < \sigma$ . Esta análise é feita através da

	$T = 200K$ $k_B T = 0,0172eV$	$T = 300K$ $k_B T = 0,026eV$	$T = 400K$ $k_B T = 0,034eV$
$\sigma(eV)$	$\epsilon_t(eV)$		
0,01	0,0105888	0,0133079	0,0150725
0,02	0,0104344	0,0169482	0,0211760
0,03	0,0049409	0,0156517	0,0226852
0,04	-0,004172	0,0108549	0,0208688
0,05	-0,015957	0,0033729	0,0164420
0,06	-0,029882	-0,006258	0,0098818
0,07	-0,045367	-0,017669	0,0015329
0,08	-0,062311	-0,030556	-0,008344
0,09	-0,080445	-0,044733	-0,019547
0,10	-0,099611	-0,060027	-0,031915

Tabela B.1: Energias de transporte obtidas das expressões (B.26) e (B.27) para diferentes valores de  $\sigma$  e de temperatura. Utilizamos  $N = 1/a^3$  ( $a$  é o parâmetro de rede) e  $\alpha = 1,6\text{\AA}$ . Incluímos também a energia térmica  $k_B T$  para comparação.

dispersão  $W$  dos valores de  $\epsilon_t$  (veja a expressão (B.25)), de forma que  $\epsilon_t$  é bem definida para  $W/\sigma < 1$  implicando em  $k_B T < \sigma$  [1, 66].

Os valores de  $\sigma_c$  dependem da temperatura e diferentemente da expressão (4.5)  $\epsilon_t$  nem sempre é negativa. Um fato que nos chamou a atenção foi o deslocamento do valor de  $\sigma$  que produz o mínimo em  $\varphi$  com a temperatura assim como  $\sigma_c$ . Na figura B.3(a) apresentamos alguns resultados para  $\varphi$  em função de  $\sigma$  e destacamos o deslocamento do valor de  $\sigma$ , que produz o mínimo de  $\varphi$  conforme a temperatura diminui. Não há uma concordância quantitativa forte entre os resultados de  $\sigma_c$  e o valor de  $\sigma$  que o produz o mínimo em  $\varphi$ . Isso pode estar ocorrendo porque não podemos atribuir a influência total da desordem energética simplesmente a um balanço com a energia térmica, mas também deveríamos levar em conta as diferenças de energia entre sítios devido as interações coulombiana e com o campo elétrico externo. Porém, o fato de  $\epsilon_t$  estar em torno de estados mais energéticos até  $\sigma_c$ , pode ser a origem de uma influência negativa de  $\sigma$  na determinação de  $\varphi$  até um valor específico de desordem. Podemos justificar esse raciocínio se utilizarmos a mesma ideia proposta na referência [6], isto é, se  $\epsilon_t > 0$ , então uma energia de ativação maior é necessária para a separação das cargas. Este raciocínio não explica quantitativamente todas as características da influência de  $\sigma$  apresentada na seção 4.2, mas fornece uma maneira de justificar que o argumento (para a influência puramente positiva da desordem) apresentado por Albrecht e Bässler [6] não deve valer sempre, pois nem sempre  $\epsilon_t < 0$ .

A figura B.3(b) apresenta o deslocamento do mínimo com a mudança da temperatura para o caso 1D. Podemos ver que o caso unidimensional é análogo ao caso 3D. Porém, os valores de  $\sigma$  onde  $\varphi$  atinge seu valor mínimo são diferentes. Também podemos notar que em uma dimensão  $\varphi$  começa a ser independente da temperatura mais rapidamente do que no caso tridimensional. Isso revela mais um dos diferentes aspectos da influência

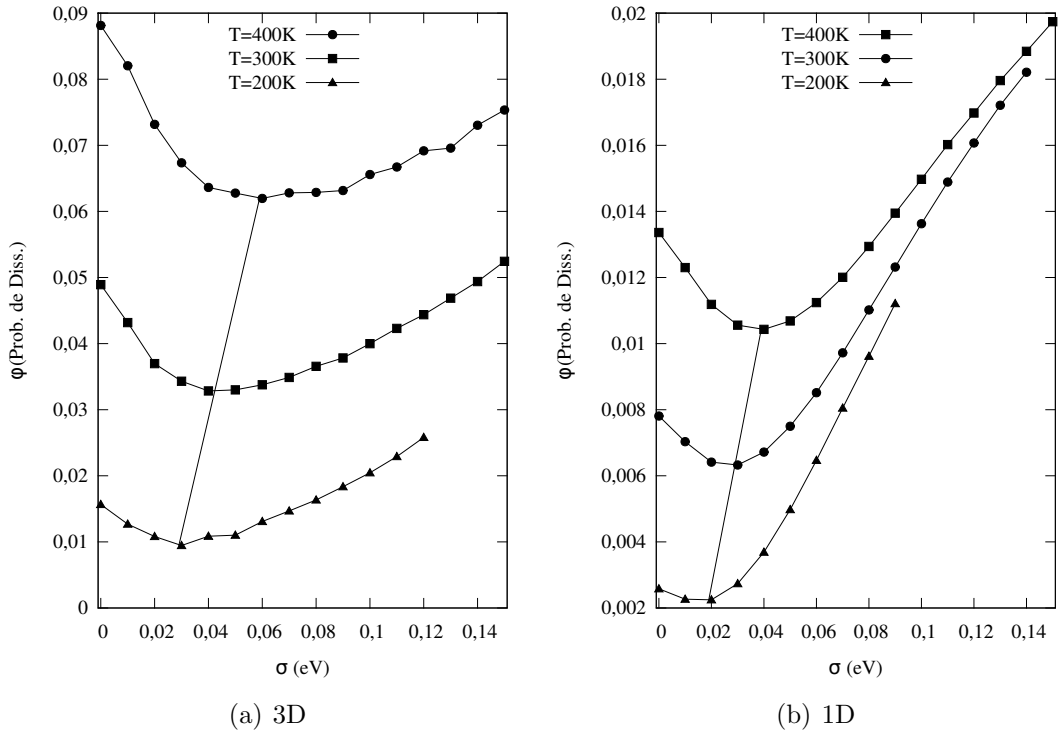


Figura B.3: Deslocamento do valor de  $\sigma$  que produz o mínimo em  $\varphi$  com a mudança da temperatura. Para o caso 1D utilizamos o nosso modelo (equação 2.27).

da dimensionalidade já comentados (comportamento com a variação do campo elétrico externo, mudança na posição do mínimo de  $\varphi$  e a definição quanto ao evento de dissociação com a variação da distância  $R$ ).

Para um campo elétrico externo muito intenso ( $qEa \gg k_B T$ ) o processo passa a ser dominado pela influência do mesmo. Com isso, uma análise em termos da energia de transporte na DOS não conduz a uma conclusão a respeito da influência da desordem, pois a escala de energia  $qEa$  (que representa a contribuição típica do campo externo para a diferença de energia entre sítios) acaba sendo maior do que o maior  $\sigma$  testado. Como destacamos nas figuras, 4.10(d), 4.13(b) e 4.16(b), o aumento da desordem produz um decaimento em  $\varphi$ . Entretanto, há a exceção do aparecimento de uma pequena região de influência positiva de  $\sigma$  que produz um máximo em  $\varphi$  para  $E = 1,0 \times 10^8 V/m$  (figuras 4.10(c), 4.13(a) e 4.16(a)). Assim, o argumento da energia de transporte proposto na referência [6] não fornece uma explicação razoável para estes comportamentos. Portanto, perde a sua validade nestes casos.

## Referências Bibliográficas

- [1] S. Baranovski, editor. *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, capítulo 2 and 6 (John Wiley & Sons, Chichester, 2006).
- [2] G. Voss. *Modelando injeção e transporte em sistemas orgânicos usando a equação mestra*. Dissertação de Mestrado, UFPR (2003).
- [3] C. Brabec, N. Sariciftci e J. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater* **11**, 15 (2001).
- [4] H. Bässler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors: A Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Stat. Sol. (b)* **175**, 15 (1993).
- [5] M. Koehler, M. Santos e M. da luz. Positional disorder enhancement of exciton dissociation at donor/acceptor interfaces. *J. Appl. Phys.* **99**, 053702 (2006).
- [6] U. Albrecht e H. Bässler. Yield of geminate pair dissociation in an energetically random hopping system. *Chemical Physics Letters* **235**, 389 (1995).
- [7] S. Barth, D. Hertel, Y. Tak, H. Bässler e H. Hörhold. Geminate pair dissociation in random organic systems. *Chemical Physics Letters* **274**, 165 (1997).
- [8] C. Marchiori e M. Koehler. Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations. *Synthetic Metals* **160**, 643 (2010).
- [9] C. Deibel e V. Dyakonov. Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 096401 (2010).
- [10] T. M. Clarke e J. R. Durrant. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6736 (2010).
- [11] M. Pope e C. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, New York, 1999), second edição.
- [12] S. Baranovskii, M. Wiemer, A. Nenashev, F. Jansson e F. Gebhard. Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 1214 (2012).
- [13] Y. C. Chou e T. S. Jaw. Divergence of Dielectric Constant near the Percolation Threshold. *Solid State Commun.* **67**, 753 (1988).

- [14] P. Peumans e S. Forrest. Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters* **398**, 27 (2004).
- [15] T. Offermans, S. Meskers e R. Janssen. Charge recombination in poly(para-phenylene vinylene)-fullerene derivative composite film studied by transient, nonresonant, hole-burning spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* **119**, 10924 (2003).
- [16] H. Hoppe e N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19**, 1924 (2004).
- [17] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger e F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474 (1992).
- [18] L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. J. Heeger e F. Wudl. Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C60 composites: Photoinduced electron transfer. *Phys Rev. B* **47**, 13835 (1993).
- [19] N. S. S. et al. Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 585 (1993).
- [20] J. H. et al. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3120 (1996).
- [21] L. S. R. et al. High quantum efficiency polythiophene/C60 photodiodes. *Adv. Mater.* **10**, 774 (1998).
- [22] G. Y. et al. Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **270**, 1798 (1995).
- [23] G. Yu e A. J. Heeger. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995).
- [24] S. Günes, H. Neugebauer e N. S. Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324 (2007).
- [25] M. Schwoerer e H. Wolf. *Organic Molecular Solids* (WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2007).
- [26] R. Chance e C. Braun. Temperature dependence of intrinsic carrier generation in anthracene single crystals. *The Journal of Chemical Physics* **64**, 3573 (1976).
- [27] R. R. Chance e C. L. Braun. Intrinsic photoconduction in anthracene single crystals: Electric field dependence of hole and electron quantum yields. *The Journal of Chemical Physics* **59**, 2269 (1973).
- [28] R. H. Bube. *Device Physics*, volume 4 de *Handbook on semiconductors: Completely revised and enlarged edition* (Elsevier Science Publisher, Amsterdam, The Netherlands, 1993).
- [29] W. Shockley e H. Queisser. Detailed balance of efficiency of pn junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [30] A. Shah, R. Platz e H. Keppner. Thin-film silicon solar cells: a review and selected trends. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **38**, 501 (1995).

- [31] J. Agnaldo, J. Bastos, J. Cressoni e G. Viswanathan. Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante. *Rev. Bras. Ens. Fís.* **28**, 77 (2006).
- [32] J. Agnaldo, J. Cressoni e G. Viswanathan. Universal aspects of photocurrent-voltage characteristics in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical cells. *Phys. Rev. B* **79**, 035308 (2009).
- [33] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338 (2001).
- [34] M. Nazeeruddin, E. Baranoff e M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar Energy* **85**, 1172 (2011).
- [35] R. M. Tromer. *O formalismo de Redfield aplicado á interface corante/semicondutor*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná (2010).
- [36] H. Kuzmany e J. Kürti. The physical meaning of the conjugation length in polymers. *Synthetic Metals* **21**, 1–3, 95 – 102 (1987). Proceedings of the Conference on Electronic Processes in Conducting Polymers.
- [37] H. Bässler. Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder. *physica status solidi (b)* **107**, 9 (1981).
- [38] A. Miller e E. Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [39] J. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu e J. Cornil. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: a molecular picture. *Chemical Reviews* **104**, 4971–5004 (2004).
- [40] Y. Gartstein e E. Conwell. Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator. *Chemical Physics Letters* **255**, 93 (1996).
- [41] O. Rubel, S. Baranovskii, W. Stolz e F. Gebhard. Exact Solution for Hopping Dissociation of Geminate Electron-Hole Pairs in a Disordered Chain. *Physical Review Letters* **100**, 196602 (2008).
- [42] I. Sobol. *O Método de Monte Carlo* (Mir, Moscou, 1983).
- [43] D. Landau e K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, New York, 2005), segunda edição.
- [44] L. Onsager. Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* **2**, 599 (1934).
- [45] L. Onsager. Initial Recombination of Ions. *Physical Review* **54**, 554 (1938).
- [46] D. Pai e R. Enck. Onsager mechanism of photogeneration in amorphous selenium. *Physical Review B* **11**, 5163 (1975).
- [47] J. Frenkel. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors. *Physical Review* **54**, 647 (1938).
- [48] D. Pai. Electric-field-enhanced conductivity in solids. *Journal of Applied Physics* **46**, 5122 (1975).



- [49] N. Ashcroft e N. Mermin. *Solid State Physics* (Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, 1976).
- [50] M. Tabak e J. J. Warter. Field-Controlled Photogeneration and Free-Carrier Transport in Amorphous Selenium Films. *Physical Review* **173**, 899 (1968).
- [51] J. Noolandi e K. Hong. Theory of photogeneration and fluorescence quenching. *The Journal of Chemical Physics* **70**, 3230 (1978).
- [52] M. Wojcik, P. Michalak e M. Tachiya. Effects of energetic and mobility anisotropy on geminate electron-hole recombination in the presence of a donor-acceptor heterojunction. *Bull. Korean Chem. Soc.* **33**, 795 (2012).
- [53] E. Emelianova, M. van der Auweraer e H. Bässler. Hopping approach towards exciton dissociation in conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 224709 (2008).
- [54] N. V. Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North Holland, 1992).
- [55] K. Murthy e K. Kehr. Mean first-passage time of random walk on a random lattice. *Physical Review A* **40**, 2082 (1989).
- [56] T. Offermans, S. Meskers e R. Janssen. Monte-Carlo simulations of geminate electron-hole pair dissociation in a molecular heterojunction: a two-step dissociation mechanism. *Chemical Physics* **308**, 125 (2005).
- [57] U. Wolf, V. Arkhipov e H. Bässler. Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation. *Physical Review B* **59**, 7507 (1999).
- [58] S. Baranovskii, H. Cordes e F. Hensel. Charge-carrier transport in disordered organic solids. *Physical Review B* **62**, 7934 (2000).
- [59] Y. Gartstein e E. Conwell. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. *Chemical Physics Letters* **245**, 351 (1995).
- [60] D. Dunlap, P. Parris e V. Kenkre. Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 542 (1996).
- [61] J. Freire. Field dependence of the mobility in organic insulators with a generic Gaussian correlation between the site energies. *Phys. Rev. B* **72**, 125112 (2005).
- [62] H. Böttger e V. Brysksin. *Hopping Conduction in Solids* (Akademie-Verlag, Berlin, 1985).
- [63] M. Grünwald e P. Thomas. A hopping model for activated charge transport in amorphous silicon. *Physica Status Solidi (b)* **94**, 125 (1979).
- [64] F. Shapiro e D. Adler. Equilibrium transport in amorphous semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids* **74**, 189 (1985).
- [65] D. Monroe. Hopping in Exponential Band Tails. *Physical Review Letters* **54**, 146 (1985).

- [66] S. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel e P. Thomas. The application of the transport-energy concept to disordered materials. *J. Phys: Condens. Matter* **9**, 2699 (1997).
- [67] B. Hartenstein e H. Bässler. Transport energy for hopping en a Gaussian density of states distribution. *Journal of Non-Crystalline Solids* **190**, 112 (1995).
- [68] V. Arkhipov, U. Wolf e H. Bässler. Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation. *Phys. Rev. B* **59**, 7514 (1999).
- [69] B. Movaghar, M. Grünewald, B. Ries, H. Bässler e D. Würtz. Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials. *Phys. Rev. B* **33**, 5545 (1986).
- [70] J. Oelerich, D. Huemmer, M. Weseloh e S. Baranovskii. Concentration dependence of the transport energy level for charge carriers in organic semiconductors. *Applied Physics Letters* **97**, 143302 (2010).
- [71] M. Grünewald, B. Pohlmann, B. Movaghar e D. Würtz. Theory of non-equilibrium diffusive transport in disordered materials. *Philosophical Magazine Part B* **49**, 341356 (1984).
- [72] S. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel e P. Thomas. On the description of hopping-energy relaxation and transport in disordered systems. *Journal of Non-Crystalline Solids* **198 - 200, Part 1**, 222 – 225 (1996).
- [73] Shklovskii e A. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors* (Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, 1984).
- [74] V. Arkhipov, E. Emelianova e G. Adriaenssens. Effective transport energy versus the energy of most probable jumps in disordered hopping systems. *Phys. Rev. B* **64**, 125125 (2001).